

蒽醌衍生物的废水、副产—烧碱法蒸煮龙须草、麦草、蔗渣、竹、木制浆的研究*

路 伟 强 李 学 良

四川染料厂环保科

蒽醌—烧碱法制浆^[1,2,3], 是受到造纸行业普遍重视的一项技术革新。但是, 由于蒽醌是制造染料的原料, 直接用蒽醌作造纸制浆的助剂不仅来源困难而且经济上也不合算, 若能利用在生产染料过程排出的大量含蒽醌衍生物的母液(一般称废水, 以下简称母液)作为制浆助剂, 将是一举多得的好事。可为造纸厂提供大量廉价的制浆助剂; 为国家节约大量硫化碱; 为染料厂排出的含蒽醌衍生物母液开辟利用的途径。

为此我们与四川重庆、安定、南川、护国、青城、成都木材综合加工厂、西泉等造纸厂协作, 从小试验到生产试验, 取得了可喜成果。

实践证明, 用母液代替硫化碱作制浆的助剂是可行的。

一、试验用的含蒽醌衍生物的母液、副产物的主要成分和参数

表 1 含蒽醌衍生物副产的组份

名 称	硝基蒽醌	氨基蒽醌	低氯蒽醌
主要组份	2-硝基蒽醌(少量)、蒽醌和二硝基蒽醌总含量 98%左右	1,5;1,8-二氨基蒽醌20%左右, 2-氨基蒽醌40%左右、蒽醌1~2%, 1-氨基蒽醌等总含量95%左右	蒽醌(少量)、二氯和三氯蒽醌总含量 98%左右
来源	蒽醌硝化废酸沉淀析出回收	精制 1-氨基蒽醌回收	从蒽醌氯化生产四氯蒽醌的废酸离析回收

表 2 各种母液的成份

名称	还原母液	亚处母液	钾母液	碱煮母液	缩合母液	碱煮母液
主要成份	1-氨基蒽醌及蒽醌等含量 0.5%左右, 少量硫化钠硫酸钠	蒽醌磺酸钠等含量 1.5%左右, 亚硫酸钠, 亚硝酸钠微量	1-氨基蒽醌、橄榄绿 B 染料等含量 0.5%左右, 氢氧化钾 1.5%左右	1-氨基蒽醌、羟基蒽醌等含量 1~2%左右, 氢氧化钠 1~2%左右	1-氨基蒽醌、氯蒽醌、羟基蒽醌等含量 0.5%左右, 碳酸钠少量	蒽醌、苯绕蒽醌等含量 0.5%左右, 氢氧化钠 0.4%左右
比重	1.032	1.010	1.018	1.028	1.030	1.016
固体物(%)	4	3	2	1.5	1.52	1.4

二、小试验过程

我们的试验重点放在废水及副产物的利用。

将纤维原料(竹、龙须草、麦草等)切成 2—4cm 长, 取竹片 200g (龙须草为 100g, 麦草为 95g)测定水分含量, 计算用碱量及液比, 配好料置于电热蒸煮锅或固定蒸罐中进

行蒸煮试验。

1. 蒽醌类——烧碱法蒸煮竹片制浆

从表 3 可见硫酸盐法同蒽醌类蒸煮比较, 在固定蒸罐条件下两者 K 值接近, 后者得率较低, 但采用硝基蒽醌为助剂粗浆漂后白度显著提高, 残碱高达 50% 左右。

* 小试验承蒙重庆造纸厂全力帮助, 特此表示感谢。

表 3 蒽醌及其衍生物作助剂试验结果

试验编号	161	162 163	165	155	电热 1	电热 2	121
助剂名称	硫化碱	98%蒽醌	50%蒽醌	硝基蒽醌	碱化碱	氯蒽醌	烧碱
助剂用量 (%)	硫化度 ₂₅	0.05	0.125	0.07	硫化度 ₂₅	0.071	23
粗浆K值	13.43	12.32	13.88	12.34	10.48	12.24	18.8
粗浆得率 (%)	47.45	45.05	45.8	43.6	43.22	42.42	44.4
黑液残碱 (g/l)	8.1	17.15	12.9	16.3	6.4	9.2	14.2
漂后残氯 (g/l)	0.30	0.34	0.11	0.36	0.53	0.39	0.07
漂浆白度 (%)	69.3	69.4	64.6	74.6	75.4	72	44.4

表 4 母液——烧碱法试验结果

试验编号	151	215	311	—	235	312	电热 ₃	232	313	152	233	314	153	234	315	154
原料名称	竹片	龙须草	麦草	竹片	龙须草	麦草	竹片	龙须草	麦草	竹片	龙须草	麦草	竹片	龙须草	麦草	竹片
原料用量(g)	200	100	95	—	100	95	200	100	95	200	100	95	200	100	95	200
助剂名称	硫化碱			还原母液			亚处母液			钾母液			碱煮母液			缩合母液
助剂用量	25%	10%	18%	—	20 ml	30 ml	20 ml	10 ml	15 ml	40 ml	20 ml	30 ml	20 ml	10 ml	10 ml	40 ml
粗浆K值	10.1	7.5	7.34	—	5.79	10.88	12.9	5.83	11.39	13.7	6.39	11.39	13.6	6.05	11.11	14.85
粗浆得率 (%)	44.4	48.9	50.44	—	50.2	51.84	43.92	50.3	52.32	43.1	51.2	51.26	41.9	51.2	52.25	43.1
总碱 (%)	23	14	13	—	14	13	23	14	13	23	14	13	23	14	13	23
液比 (%)	280	500	500	—	500	500	400	500	500	280	500	500	280	500	500	280
黑液残碱 (g/l)	11.85	1.33	4.72	—	4.59	3.68	8.2	4.32	3.8	21.1	4.37	4.3	20.3	4.29	3.5	21.1
漂率 (%)	7	8	7	—	7	7	8.07	7	7	7	7	7	7	7	7	7
漂后残氯 (g/l)	0.57	0.84	1.05	—	1.31	0.53	0.28	1.26	0.51	0.14	1.18	0.36	0.20	1.12	0.5	0.24
漂浆白度 (%)	78.8	77.2	77.1	—	82.8	74.9	71.5	80.2	72.5	70.8	79.5	75.8	73	78.9	74	75.1

2. 母液——烧碱法蒸煮竹片、龙须草、麦草

表 4 中母液用量按其含蒽醌量 0.1% 来换算其用量(毫升数)的。竹浆K值较硫酸盐法有不同程度的增加,漂浆白度有所降低,得率亦稍减少,但残碱一般比较高,高达 56%; 龙须草浆K值接近或低于硫酸盐法,得率提高了 1.3—2.3%, 还原母液蒸煮的漂浆白度高于硫酸盐法,钾母液与亚处母液的效果也

较好,碱煮、缩合母液也有一定效果;麦草浆K值稍高于硫酸盐法,得率提高 2% 左右。总碱量 13% 漂浆白度稍差于硫酸盐法 1.3°—4.6°, 母液较佳者是钾母液、还原母液、碱煮母液。

三、厂生产试验

1. 亚处母液——烧碱法蒸煮麦草、蔗渣、龙须草,在安定、护国、西泉、青城、南川等纸

表 5 母液—烧碱法制浆生产试验结果

试验编号	安定 6	护国 6	护国对比样	护国 6	护国 7	护国对比样	护国 7	青城 186	青城对比样
蒸球体积 (m ³)	14	14	14	7	14	14	7	14	14
原料名称	麦草	麦草	麦草	麦草	蔗渣	蔗渣	蔗渣	龙须草	龙须草
原料毛重 (公斤)	—	1646	1646	823	2027	2027	1050	2400	2400
原料水含量 (%)	—	21	21	21	33.8	33.8	34	9	11.3
原料绝干量 (公斤)	1600	1300	1300	650	1336	1336	690	2184	2129
总碱 (%)	13	11.6	12.5	11.6	13	13	13	11.5	12.5
100% 烧碱用量 (公斤)	208	151	140	74.5	171	152—160	89.7	251.16	244.84
加母液比* (%)	15	6.15	—	6.15	6.15	—	6.15	6.48	—
加母液量 (公斤)	250	80	63.5%硫化钠 40	40	80	63.5%硫化钠 40	40	137	63.5%硫化钠 40
蒸煮时间 (小时)	3:00	4:00	3:30	4:00	3:30	3:30	3:30	6:00	7:00
蒸煮压力 表压	6	7	7	7	7	7	7	7.5	7
粗浆 K 值	11.7	12.8	11—13	12.8	11.9	11—14	11.9	11.07	9.19
残碱 (g/l)	—	2.2	—	2.1	2.1	—	1.8	4.4	7—9
收率 (%)	55	50左右	50 左右	50左右	50—52	50 左右	50—52	—	—
漂率 (%)	7	6	6	6	6	6	6	6.5	—
白度 (%)	75	68以上	68 以上	68以上	68以上	68以上	68以上	73.7	—

* 母液比 = $\frac{\text{母液重量}}{\text{绝干原料量}}$

厂进行生产试验, 蒸煮条件与本厂原硫酸盐法基本相同。

从表 5 中可见 2—3 吨母液能代 1 吨硫化碱使用, 粗浆 K 值稍高一点, 但打浆好打, 在龙须草蒸煮中出现过 K 值 8.33, 低于硫酸盐法。母液量投加适宜, 与硫酸盐法比较达到同一白度, 漂率可不用增大。麦草、龙须草蒸煮时总碱可降低 1—2%, 粗浆 K 值无多大变化。

2. 蒽醌衍生物—烧碱法蒸煮木片在成都木材综合加工厂 25m³ 蒸球进行生产试验见表 6。

四、母液烧碱法制浆的毒性鉴定

蒽醌属于低毒与微毒之间的化学药品, 一般无致敏性, 仅对皮肤略有刺激作用, 伤口若渗进蒽醌愈合期延长, 但无其它生理毒性

反应。

1. 母液—烧碱法制浆抄造的成纸毒性鉴定。

在南川造纸厂全用四川染料厂的母液作助剂, 蒸煮麦草浆抄造的 60 克书写纸和 30 克有光纸, 经中国科学院四川省化学研究所检验, 检验结果: 纸中无母液的有机物——蒽醌衍生物(检出量 1ppm)。

两种方法生产的纸其乙醇及水萃取液通过紫外线吸收光谱测定, 说明母液—烧碱法生产的成纸纯度高于硫酸盐法生产的成纸, 因而间接证明母液烧碱法生产的纸无毒。

五、母液—烧碱法制浆的成纸质量鉴定

母液作助剂蒸煮麦草浆, 抄造的打字纸、

表 6 生产染料的副产物—烧碱法制浆试验结果

试验编号	157	158	159	160	161	162	对比样
助剂名称	氯 蒽 醌					氨基蒽醌	硫化碱
助剂含水量 (%)	79.76	79.76	82.1	82.1	82	—	—
助剂用量 (公斤)	10	15	20	30	14	1.5	120
折干品量 (公斤)	2.024	3.36	3.58	3.58	4	3.5	硫化度 17.5%
木片含水量 (%)	35	35	35	35	35	35	35
木片绝干量 (公斤)	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800
烧碱用量 100% (公斤)	610	610	613	612	610	610	560
总碱 (%)	16	16	16	16	16	16	18
蒸煮液比	1:2.6	1:2.6	1:2.6	1:2.6	1:2.6	1:2.6	1:2.6
蒸煮温度 (°C)	171±1	171±1	171±1	171±1	171±1	171±1	168±2
蒸煮时间 (小时)	8	7	6	6	7	8	6
粗浆 K 值	33.5	32.9	34.9	32.7	36	31.6	≥30
耐破度 (kg/cm ²)	1.8	1.8—2.6	1.8—2.6	1.8—2.6	—	2.6	2.6~3

注: 1. 157 批蒸煮 6 小时出料发现生料补加蒽醌后延长蒸煮 2 小时。

2. 耐破度 2.6~3kg/cm² 为一级品, 3kg/cm² 以上为优级品。

3. 该厂包装纸要求 K 值 ≥30。

4. 助剂均为混合品。

表 7 母液烧碱法制浆成纸质量鉴定结果

标准与样品	2 号打字 纸标准	2 号打字 纸样品	2 号有光 纸标准	2 号有光 纸样品	3 号书写 纸标准	3 号书写纸 样品 (1)	3 号书写纸 样品 (2)
定量 (g/m ²)	25±5	30	30±5	31.3		73.8	75
施胶度 (mm)	≥0.25	0.25	≥0.25	0.25		≥0.75	≥0.75
白度 (%)	≥68	71	≥62	67		73	68
平均裂断长 (m)	≥2500	3180	≥1700	2610		2280	2840
撕裂度	8	8.6	—	—		—	—
尘埃度	≤250	64	≤500	19		—	—
耐折度 (次)	—	—	—	—		1	3
耐破因子 (g/m ²)	—	—	—	—		12	20
撕裂因子 (g/g/m ²)	—	—	—	—		34	45

注: (1) 3 号书写纸样品(1)为母液—烧碱法蔗渣制浆抄造的成纸。

(2) 3 号书写纸样品(2)为母液—烧碱法麦草制浆抄造的成纸。

有光纸和蒸煮蔗渣浆抄造的书写纸, 经四川省造纸研究所进行物理强度测定, 质量都符合标准要求。

六、试验结果的分析讨论

1. 试验结果证明, 以蒽醌为基本原料制

造染料过程,排出的母液和副产品均可作为造纸助剂,诚然,效果稍有差异。

2. 染料行业与造纸行业之间开展“三废”综合利用,既可节约资源和资金,又有助于解决硫化碱供应困难。通过护国、青城造纸厂的生产试验表明,2—3吨母液可代替1吨硫化碱。同硫酸盐法比较,母液一烧碱法消除了有毒的含硫废气(如甲硫醇、二甲基硫化物等)的污染;蒽醌熔点为277—285℃,其衍生物的熔点一般还要高些,因此,在蒸煮制浆的温度条件下,不致于挥发污染大气;致于制浆过程排出的黑液,其中有机物是可以随黑液一起燃烧,不产生硫化氢等对设备的腐蚀,这一工艺技术有利于碱回收技术的推广应用。

3. 蒽醌一烧碱法竹子制浆,在我们小试验结果来看差于硫酸盐法,但在西泉纸厂以竹子生产中性纸板的效果来看,硫酸盐法对氯离子这一项指标往往达不到质量要求,采用蒽醌烧碱法后中性纸板质量得到保证,原材料消耗显著降低。粗蒽醌、氯蒽醌、氨基蒽醌等在小试验看来较硫酸盐法差些,但在成都造纸一厂生产卷烟纸和绵竹造纸厂生产凸版纸的效果来看并不逊于硫酸盐法。用相当于蒽醌0.1%的含蒽醌衍生物的母液一烧碱法制竹浆,仅以竹片为原料制浆才出现粗浆K值较硫酸盐法高、得率较低、漂浆白度差些(生产试验还未进行),上述现象及粗浆显暗红色尚未弄清楚。但母液用量稍为减少,粗浆暗红色要浅些,K值、收率、白度稍接近硫酸盐法。母液量不宜多加,按纤维原料的6%—8%投加量较适合。

4. 用相当于原料6—6.5%的含蒽醌衍生物的母液一烧碱法蒸煮龙须草,与硫酸盐法比较,K值接近、得率提高、漂白氯耗相同漂浆白度接近,无竹片制浆时的现象。在青城造纸厂生产试验表明,可抄造合格的特级打字纸。

5. 用相当于原料的6—6.5%的含蒽醌衍生物的母液一烧碱法蒸煮甘蔗渣、麦草制浆

与硫酸盐法比较,K值偏高,若蒸煮时间延长半小时,蒸汽压力高于7公斤,或当蒸汽压力达不到5—6公斤以上,蒸煮时间延长1小时,总碱提高0.5—1%,同样可以达到硫酸盐法要求的K值,残碱也符合要求。凡K值超过13的纤维较长,超过14的浆较粗糙,筛渣里有大量细长纤维,通过喷放料及振动平筛可以消除。

6. 在同样设备及蒸煮工艺条件下,麦草与蔗渣制浆比较,蔗渣的效果较好,即使K值达到15左右,比硫酸盐法相同K值的浆好漂好洗。护国纸厂以往蔗渣制浆,产品物理强度较差,必须掺麦草浆混合打浆抄造才行,改用母液烧碱法生产就克服了强度低的缺点。

7. 用蒽醌一烧碱法蒸煮草类纤维,由于草类纤维原料与碱的作用快,蒽醌用量少在大生产中与纤维原料不易混和均匀,必须将蒽醌类分成十多小包边加原料边投放,连续蒸煮制浆工艺采用固体醌类就受到局限了,若采用母液就不存在这些问题。蒸煮草类原料时,使用母液的效果较显著。

8. 采用蒽醌类一烧碱法制浆,黑液回收碱时,黑液燃烧热值稍降低是可以理解的,因为蒽醌类在蒸煮制浆中起催化剂作用,它加速脱木素,而又保护纤维素和半纤维素,一般硫酸盐法蒸煮制浆则要损耗少量纤维素和大部分半纤维素,所以黑液燃烧热值要降低一点,但下降得不多。火苗不均我们认为这是由于黑液里没有木素磺酸盐,木素在黑液里呈悬浮状态而不似磺酸盐呈溶解状态,所以木素要沉淀下来产生火苗不均甚至堵塞喷嘴。可以用泵将黑液循环或其它方式搅拌克服之。

用此工艺产生的黑液无法用作水泥减水剂的原因也是因为木素不是以磺酸盐形式溶解于黑液,起减水作用的是木素磺酸盐。因此,可以往黑液里投加适量亚硫酸盐或硫酸盐克服之,经这一措施处理的黑液其减水作用胜过硫酸盐法制浆的黑液的减水作用。

七、结 论

利用以蒽醌为原料生产染料排出的含蒽醌衍生物的大量母液及副产品等作造纸助剂是完全可行的。对染料行业与造纸行业产生的环境污染大大减轻,甚至消除。此法还保

证成纸质量和降低造纸成本,深为造纸行业欢迎。

主要参考文献

- [1] Lörwendahl, L. et al., *Tappi*, **61**(2)19—21, (1978).
- [2] Bach, et al., *Tappi* **60**(11) 127, (1977).
- [3] 邢骥, 造纸技术通讯 (5)34—42 页, (1978).

催化极谱法测定湖泊水生植物体中微量铜(乙二胺—硫氰酸钾—醋酸铵体系)

戴 全 裕

(中国科学院南京地理研究所)

摘 要

本文提出以乙二胺—硫氰酸钾—醋酸铵作为铜产生极谱催化波的新体系,在示波极谱仪上有较高的灵敏度和稳定性。最低可以检测 0.25 微克铜/25 毫升。铜的浓度 0—10 微克/25 毫升与波高呈良好的直线关系。分析结果与原子吸收光谱结果相符,回收率达 95% 以上。本法适用于湖泊水生植物体中 0.0001% 以上铜的直接测定。

水生植物是湖泊中重要资源之一,研究湖泊污染及探索元素在湖体中循环迁移规律等都需要测定水生植物体中微量铜。根据文献^[1-3],我们在实验中观察到铜在乙二胺—硫氰酸钾—醋酸铵体系里所产生的极谱催化波有较高的灵敏度和稳定性。并对底液用量、干扰元素和其他因素进行了试验,选择了最佳工作条件,对采集的水生植物样品进行了分析,并与原子吸收分析结果作了比较。

实 验 部 分

一、仪器与试剂

仪器: JP-1A 型示波极谱仪(成都分析仪器厂出品);电极系统;指示电极为滴汞电极,参比电极为银片电极。

试剂: 50% 六次甲基四胺溶液; 5% 乙二胺溶液; 5M 硫氰酸钾溶液; 5M 醋酸铵溶液;

20% 亚硫酸钠溶液; 三酸混合消化液(硝酸: 硫酸: 高氯酸 = 10:1:4); 铜标准溶液(1.0 微克/毫升和 5.0 微克/毫升)。

二、分析步骤

称取经 105℃ 烘干粉碎的水生植物样品 2 克于 250 毫升三角烧瓶内,加入浓硝酸 20 毫升,玻璃珠 3—4 粒,转动三角烧瓶,使样品全部湿润。瓶口放上短颈漏斗盖好,此时有棕色气体冒出,反应剧烈。待反应缓慢后,将三角烧瓶移至低温电热板上小心加热(或放置在通风橱内过夜一冷消化)。然后升高温度进行高温消化,待固体颗粒基本消化完后(不能蒸干),取下冷却,加入三酸混合消化液 10 毫升,继续进行高温消化,直至冒白烟,消化液呈无色透明或淡黄色、蓝绿色湿盐状,停止加热。如果此时仍有黑色炭粒,应再