

# 硫酸对草浆造纸黑液催化作用的研究

杨润昌 周书天

(湘潭大学化工系, 湖南湘潭 411105)

**摘要** 研究了硫酸对苇浆造纸黑液的催化作用。结果表明,硫酸在加温加压条件下(0.2—0.6MPa,130—165℃)能使黑液中99%以上木质素酸析、脱水、炭化分离出来。理论含醛量的62%以上水解、脱水转化为糠醛。该研究为黑液的综合利用开辟了新的途径。

**关键词** 草浆造纸,黑液,硫酸催化,水解,炭化,综合利用。

对碱法或硫酸盐法草浆造纸蒸煮废液(黑液)目前多采用硫酸常压低温(60—70℃)处理,从中酸析分离出木质素再进行综合利用。但此方法只适于较低浓度的黑液(0.6—7Bé),并且COD去除率仅为60%左右,酸析液的固液分离较困难,酸析后滤液中的有机物和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度较低,难以回收利用,尚需进一步处理<sup>[1]</sup>。本工作是在加温加压条件下,用硫酸作催化剂处理高浓度黑液(7—14Bé),使黑液中木质素等有机物酸析、脱水、炭化,聚戊糖水解、脱水转化为糠醛,使黑液中绝大部分有机物、无机物都能加以回收利用。

## 1 试验方法

### 1.1 主要设备、仪器及试剂

自制不锈钢低压(0—1.6MPa)反应釜,ZD-3型自动电位滴定仪,CS501型超级恒温水浴。催化剂为化学纯硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96%)。

表 1 黑液成分

波美度(15℃)	12.75Bé
pH(电极法)	11.01
COD <sub>Cr</sub>	198800mg/L
色度(稀释倍数法)	15318
碱度(NaOH计)	17.67g/L
总固体物含量	200.67g/L
有机物含量	124.89g/L
木质素	54.10g/L
理论含醛量	9.41g/L
有机酸(以醋酸计)	15.1g/L
无机物含量	75.74g/L
灰分	2.04g/L

### 1.2 原料及成分分析

株洲渌口造纸厂碱法苇浆造纸黑液,其主要成分如表1。

### 1.3 分析方法

糠醛及有机酸等按GB1926-80标准,其余项目按国家环境保护局1983年编写的《环境监测分析方法》进行分析。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 苇浆造纸黑液的pH滴定曲线

苇浆黑液是由木质素、聚戊糖、甲酸、乙酸、乳酸及NaOH、Na<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等组成的复杂体系,在进行硫酸酸析或催化处理时,硫酸耗量是一主要消耗指标。本试验在于考察黑液pH降至不同值时,黑液浓度及硫酸浓度对硫酸消耗量的影响。

#### 2.1.1 黑液温度与pH值的关系

取100ml黑液(12.75Bé)和100ml自来水分

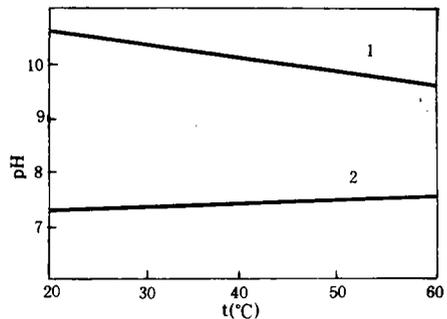


图 1 黑液 pH 值随温度的变化

1. 黑液 2. 自来水

别测定温度变化对 pH 值的影响。结果如图 1。

### 2.1.2 黑液的 pH 滴定曲线

于 60℃ 恒温 and 搅拌条件下, 分别对自来水和不同浓度的黑液用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 进行滴定, 结果如图 2 所示。

图 2 中, 1# 曲线为 100ml 自来水, 2# 为 100ml 12.75Bé 浓黑液, 3# 为 100ml 12.75Bé 黑液与 40.1ml 自来水的混合物, 其波美度为 9.46Bé, 4# 为 100ml 12.75Bé 黑液与 81.8ml 自来水的混合物, 其波美度为 7.64Bé, 上述均用 96% 硫酸进行滴定。5# 为 100ml 12.75Bé 黑液与 81.8ml 自来水的混合物, 波美度 7.64Bé, 用 15.4% 硫酸滴定, 然后将 15.4% 硫酸消耗毫升数折算为 96% 硫酸毫升数。

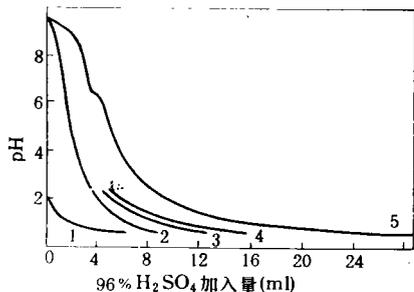


图 2 黑液的 pH 值与 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加入量关系

图 2 中, 2#、3#、4# 曲线比较表明, 同样的浓黑液量, 因稀释程度增加, 酸耗量增加; 4#、5# 曲线表明, 同样量的浓黑液, 同样的稀释度, 因硫酸的浓度降低而酸耗增加。而且这个增量又随 pH 值的下降而大幅度增加。

### 2.2 黑液在加压加温条件下酸析、脱水、炭化、水解的试验<sup>[2,3]</sup>

分别取 100ml 12.75Bé 黑液, 60℃, 搅拌, 各加入不同量的 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 控制 pH 值, 放入反应釜, 在不同的压力下反应 80min, 取出用中速定量滤纸 (φ100), 在 0.03MPa 压力下进行真空抽滤, 滤渣干燥称量, 观察颜色及炭化情况, 滤液测体积和糠醛含量。结果如图 3。

### 2.3 黑液处理的较佳条件试验

据文献[2]正交试验及本试验结果, 12.75Bé 黑液处理选取较佳条件为: 反应压力 0.6MPa

(164℃), pH2(1m<sup>3</sup> 黑液中加入 40L 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 反应时间 80min, 试验结果见表 2。

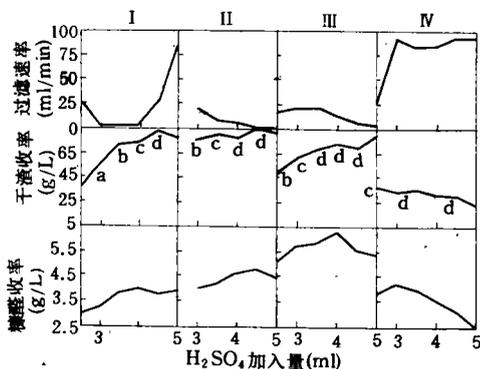


图 3 黑液中 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加入量

与糠醛收率、炭渣收率、过滤速率的关系

图中干渣颜色: a. 土黄色 b. 棕色 c. 浅黑色 d. 深黑色

I. 13Bé 0.2MPa II. 13Bé 0.4MPa III. 13Bé 0.6MPa

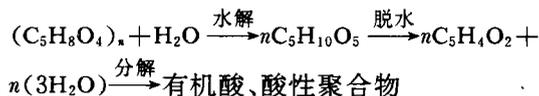
IV. 7.6Bé 0.6MPa

表 2 较佳条件下的试验结果

滤液 COD 含量 (mg/L)	55260
滤液 COD 去除率 (%)	72.1
滤液糠醛含量 (g/L)	6.15
滤液木质素含量 (g/L)	0.1
过滤速率 (ml/min)	15.1
干渣收率 (g/L 黑液)	72.0
干渣颜色	深黑
滤液中有有机酸含量 (g/L)	24.5
滤液 pH 值	1.31

### 2.4 讨论

(1) 图 3 表明, 黑液中聚戊糖在硫酸的催化作用下进行液相反应, 水解脱水生成糠醛的规律为:



这种水解反应在 pH5—1.5 范围内, 随着 pH 值的降低反应速度加快, 糠醛产率增高, 但 pH 值进一步降低, 糠醛分解速度加快, 反而降低了它的收率。随着反应温度 (130—165℃) 升高, 聚戊糖脱水速率加快, 糠醛收率增高; 温度进一步升高, 能耗增大, 糠醛分解速率加快, 糠醛收率增高不大。黑液冲稀后, 糠醛氧化分解速度会降低, 糠

醛产率增高,但浓度过稀回收价值不大。

与现有的糠醛生产相比较,黑液中聚戊糖的硫酸水解属液相反应,液比大。因此,以理论含醛量计,糠醛收率较高,达 62% 以上。

(2)图 3 还表明,黑液的干渣收率(主要是木质素等有机物酸析、脱水、炭化形成的渣)随 pH 值的降低而增加;在温度 156℃ 以下,干渣收率随温度的升高而增加,但温度达 160℃ 后,干渣收率随温度升高而下降。这是由于黑液中含有大量的亲水碱木素胶体和一定量的水玻璃胶体( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ )。本反应过程中,在硫酸电解质的酸析作用下,碱木素脱钠成不溶性的氢木素凝聚沉淀出来。这种作用随 pH 值的降低而增大,干渣收率增高。浓硫酸对碳水化合物有很强的脱水能力,可使其炭化。本试验证明,稀硫酸在高温高压下也有这种能力,且这种能力随温度的升高而增大。所以,在温度升高到一定程度后,由于木质素和其它有机物的脱水炭化作用,形成木质素炭渣,干渣收率反而下降。图 3 中渣的颜色变化也说明了这种规律。

黑液中灰分主要由  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{O}$  组成,以硅酸钠胶体形式存在,在加入硫酸后,会形成硅酸与多硅酸沉淀。在 pH 滴定过程中同时发现,pH 降至 7 时,黑液开始起泡,降至 5.5 左右时粘度大大增加搅拌十分困难,降至 4 后粘度又减小,搅拌恢复正常。因此,若反应液 pH 值控制在 4 以上,分离是很困难的。随着 pH 值的进一步降低,硫酸的酸析作用加强,木质素絮凝能力增大,反应液的滤速加快。但 pH 值进一步降低,硫酸用量增加,会增大硫酸的脱水作用,使木质素的氧化缩合及炭化作用加剧,絮凝作用减小,过滤性能变差,图 3 也反映了这一规律。

## 2.5 黑液硫酸催化处理工艺流程

据本试验及文献[2,4,5,7]的研究结果,采用图 4 的硫酸催化工艺处理黑液,可同时从黑液中回收糠醛、硫酸钠、木质素(或木质素炭渣)。

在反应压力 0.6MPa,反应时间 80min, pH2 的条件下,从  $1\text{m}^3$  黑液(13Bé)中约可回收木质素炭渣 70kg,糠醛 6kg,硫酸钠 80kg。经回收上述产品后,黑液中 COD 去除率大于 95%。另外,反应

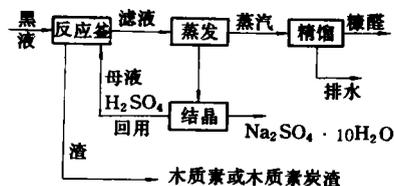


图 4 黑液硫酸催化处理工艺

还生成相当数量的有机酸,可在蒸发的二次蒸汽中,用气相中和法以醋酸盐的形式加以回收。精馏塔底排水含有机酸约 2%—3%,可考虑采用文献[6]的方式以醋酸盐的形式加以回收,使塔底排水中 COD 降至 200mg/L 以下。

## 3 结论

硫酸在反应压力 0.2—0.6MPa(温度 130—165℃), pH0.5—5 范围内,对黑液的主要催化作用是水解、脱水和分解炭化,同时也具有常温条件下的酸析作用。

黑液浓度 7—13Bé,用硫酸作催化剂,①回收糠醛、硫酸钠、木质素炭渣的较佳条件是, pH2,反应压力 0.6MPa,反应时间 80min;②回收木质素,附产糠醛、硫酸钠的较佳条件是 pH3,反应压力 0.2MPa,反应时间 80min。

采用本方法进行综合利用时,考虑到硫酸的消耗量受黑液浓度和酸的浓度影响很大,因此,希望在允许范围内黑液浓度和酸的浓度越高越好,浓度越高,酸耗、能耗就越低。

致谢 参加本工作的还有金伟、扶江武、曾灏、罗文和刘艳菊,一并感谢。

## 参考文献

- 1 国家环境保护局科技处,北京轻工学院化工系编。我国几种工业废水治理技术研究(第一分册——造纸工业废水)。北京:化学工业出版社,1988;105—132
- 2 杨润昌,周书天。环境科学。1991,12(5):42
- 3 陈建华,何源禄。林产化学工业。1991,11(2):117
- 4 周书天,杨润昌。中国化工学会化学工程学会 1991 年年会论文集。成都:成都科技大学出版社,1991:962—969
- 5 杨润昌,周书天。轻工环保。1989,11(4):9
- 6 陈玉莲,周广浚,张和。环境科学。1992,13(5):46
- 7 杨润昌,周书天。环境科学。1993,14(Sup.):32

spheric particle structure to make it excellent in workability. The rubber products in which all calcium carbonate have been replaced with the activated coal ashes have all physical and mechanical properties meeting the requirements, those in which a half of light calcium carbonate have been replaced with the same are also practicable, and those in which less than 1/2 of medium-super carbon black have been replaced with the same can be useful. Due to its grey colour, the activated coal ashes are not suitable to be used in the products with a light or bright colour.

**Key words:** coal ash, rubber, surface modification.

#### **Study on the Simultaneous Removal of SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> from Flue Gases with Absorption and Catalysis.**

Sheng Deshu, Zhao Xin et al. (Dept. of Environ. Eng., Hunan University, Changsha 410082); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 40—42

Based on the requirements for simultaneous desulfurization and denitrification, a study was carried out on the preparation and reaction processes of the catalysts consisting of CuO as a major active component. The results from activity measurements indicate that the catalyst has the optimum activation temperature of 450 C and the activation time of 2h. Under the conditions of reaction temperature of 400 C, space velocity of  $2 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ , CuSO<sub>4</sub>/CuO ratio by mole of over 1.46 and Cu/S ratio by mole of over 0.83, both SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> can be removed at a rate of over 90%.

**Key words:** simultaneous desulfurization and denitrification, catalyst, treatment of waste gases.

#### **Study on the Treatment of Wastewater from the Production Process of Jiemycin.**

Lin shiguang (Center for Environ. Control, Zhongshan (Sun Yetsen) University of Medical Science, Guangzhou 5100631), Luo Guowei et al. (Institute of Environ. Sci., South China Normal University); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 43—45

A feasibility study was carried out on the use of the acidic hydrolysis two stage bacteria-added biological contact oxidation/coagulation process to treat the highly concentrated wastewater from the production process of Jiemycin. The results from this pilot study show that when the influent had a COD concentration in the range of 3500—5000mg/L and a BOD concentration in the range of 1000—1500 mg/L, there were an average COD removal of over 95% and an average BOD removal of over 96%, resulting in an effluent in compliance with the national standards for wastewater discharge under GB8978-88.

**Key words:** jiemycin wastewater, acidic hydrolysis, bacteria-added biological contact oxidation, coagulation and flocculation, wastewater treatment.

#### **Study on the Role of Sulfuric Acid in the Catalytical Hydrolysis of Black Liquor from Straw Fiber Pulping Process.**

Yang Runchang et al. (Dept. of

Chem. Eng., Xiangtan University 411105); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 46—48

Sulfuric acid was found to have a catalytical function in promoting the hydrolysis of black liquor from a reed fiber pulping process. The results from this study show that under the conditions of applied pressure and heating (0.2—0.6 MPa, 130—165 C), sulfuric acid allowed over 99% of lignin in the black liquor to be acid settled, dewatered, carbonized and then separated from the black liquor. More than 62% of theoretical aldehyde content were hydrolyzed, dewatered and then converted to furfural.

**Key words:** straw fiber pulping, black liquor, sulfuric acid, catalytical hydrolysis, lignin.

#### **Study on the Degradation of Active Bright Red X-3B by Immobilized Purple Non-sulfur Photosynthetic Bacteria.**

Niu Zhiqing, Wu Guoqing et al. (Dept. of Environ. Eng., Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 49—52

The spent dye bath of active Bright Red X-3B was treated by using aggregation and cross linkage immobilized purple non-sulfur photosynthetic bacteria (PSBs). The PSBs and their immobilized cells were compared for some of their performances. It was found that both of the cells had an optimum reaction temperature in the range of 30—40 C, and the immobilized cells had an optimum reaction pH in the broader range of 7.5—9.4, with a better thermal stability. Cu<sup>2+</sup> had an inhibitory effect on the enzyme activities of both cells. As compared with the immobilized cells entrapped in sodium alginate, the aggregation and cross linkage immobilized cells had a stronger power of decolorization, a higher activity of enzyme, a longer half lifetime and a more cost-effectiveness, and was simple to operate and easy to be applied on a full-scale.

**Key words:** purple non-sulfur photosynthetic bacteria, immobilized cells, decolorizing enzyme, active bright red X-3B.

#### **Study on the Use of TFJF Model Combustion Catalyst for the Pollution Control of Waste Gases from Stoving Enamel.**

Zhou Renxian, Fang Heliang et al. (Dept. of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 53—55

TFJF Model Catalyst, a noble metal carried over a natural zeolite/cordierite honeycomb carrier, was developed and examined for its application to the pollution control of the off-gas from the stoving enamel process of enamel covered wires manufacturing. The results show that the temperature for a 98% conversion rate was 180—220 C for aromatic hydrocarbons and 220—240 C for cresylols. The catalyst was resistant to a temperature as high as up to 800 C and had a better efficiency of cleaning up the gaseous wastes from stoving enamel processes. For a highly concentrated