

用草浆造纸黑液制取活性炭*

杨润昌 周书天

(湘潭大学化学工程系)

摘要 本法用酸水解炭化、 ZnCl_2 活化法处理草浆造纸黑液生产活性炭。结果表明,由 7—8Bé 的草浆黑液 1L 可制 20g 左右的活性炭。活性炭的碘值 $>1000\text{mg/g}$, 亚甲基值 $>180\text{ml/g}$, 其主要指标已超过我国 LY216-79 和日本 JIS K1426 标准一级品的要求。提取活性炭后,黑液中 COD_{Cr} 去除率达 72%, 色度去除率达 93%。残液还可作提取 Na_2SO_4 、糠醛的原料。

关键词 活性炭;草浆造纸;黑液。

制浆造纸黑液为碱法和硫酸盐法制浆造纸厂蒸煮后的废液,其中污染物含量占该类企业废水中污染物的 90%,是造纸工业的一大污染源^[1]。利用制浆造纸黑液制活性炭,国外研究较多的是:①用黑液提取木质素制活性炭^[2-3],笔者于 1988 年也开展了这方面的研究^[4];②以黑液作粘合剂制粒状活性炭^[5-6];③以纸浆造纸黑液作原料制活性炭^[7-10]。

本研究是以制浆造纸黑液为原料,采用低压 ($6 \times 10^5\text{Pa}$) 酸水解炭化, ZnCl_2 活化法制活性炭。一方面去除了黑液中大部分有机污染物,减轻污染,另一方面则利用这部分有机物(主要是木质素)制造具有高脱色力的活性炭,同时,残留液还可作提取 Na_2SO_4 和糠醛的原料。

一、试验部分

1. 原料及主要设备

(1) 原料 湘潭县造纸厂芦苇制浆造纸黑液,其主要成分及性质如表 1 所示。酸化所用硫酸和活性炭酸洗盐酸均为化学纯。

(2) 主要设备 自制不锈钢反应罐(最高工作压力 16kg/cm^2 、带温度压力控制调节装置)

RTX-4-9 型箱式电阻高温炉,

表 1 黑液成分分析

比重 (Bé)	7.38(15℃)
pH	10.27(电极法)
$\text{COD}_{\text{Cr}}(\text{mg/L})$	81675
色度(倍)	11111(稀释倍数法)
总固体物含量 (g/L)	103.95
有机物含量 (g/L)	64.57
无机物含量 (g/L)	39.38
	(其中:木质素 27.65,可溶盐 36.98,灰分 2.40)

DRZ-4 型电炉温度控制箱,

CS501 型超级恒温水浴。

2. 试验工艺

(1) 黑液酸水解炭化 取适量黑液,加入 15% 的硫酸,控制 pH 为 0.5、1.5、2.5,置于恒温 60—70℃ 水浴中充分搅拌 30min,然后将此黑液置于不锈钢反应罐中,控制罐内蒸汽压为 $2 \times 10^5\text{Pa}$ 、 $4 \times 10^5\text{Pa}$ 、 $6 \times 10^5\text{Pa}$,反应时间 40、60、80min,进行水解炭化。冷却取出,经真空抽滤炭渣分离,测定抽滤速度、炭渣得率和滤液中糠醛含量等三项指标。选用正交表 $L_9(3^4)$ 安排实验。极差分析结果如图 1。综合考虑选取酸水解炭化较佳条件为: pH0.5,反应压力 $6 \times 10^5\text{Pa}$,反应时间 60min。重复试验结果如表 2。

* 参加本实验研究的还有李克微、陈勇、肖超奇、张颐、王丽琴、罗娟等。

表 2 黑液酸水解炭化重复试验结果

序号	炭渣收率 (g 炭/L (黑液))	过滤速度 (ml/min · cm ²)	滤液中糠醛含量 (g/L)	滤液的 COD _{Cr}		滤液色度	
				(mg/L)	去除率(%)	倍	去除率(%)
1	39.6	7.20	3.85	23919	70.71	740	93.34
2	40.0	7.08	3.60	22345	72.64	731	93.42
3	42.2	7.32	3.76	21560	73.60	704	93.66
平均值	40.6	7.20	3.74	22608	72.22	725	93.53

表 3 L16(4³) 正交表头设计

因素 位级	A	B	C		D	E
	浸渍时间 (h)	液固比 (ml/g)	滤液 ZnCl ₂ 溶液 (ml/ml)	浸渍液中 ZnCl ₂ 含量 (重%)	活化温度(°C)	活化时间 (min)
1	16	22/15	0/1	62.44	400	55
2	19	25/15	1/2	41.63	480	70
3	21	28/15	1/1.5	37.46	560	85
4	24	30/15	1/1	31.22	640	100

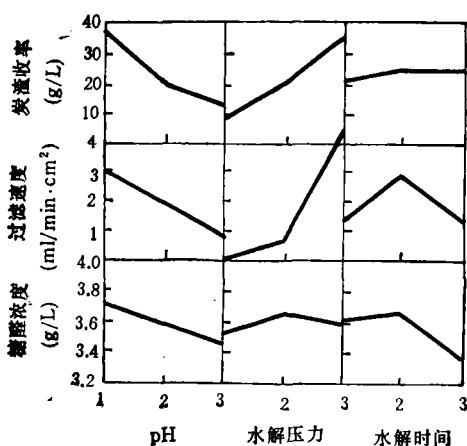


图 1 酸水解炭化各影响因素

(2) 炭渣活化试验 在探索试验的基础上,选定考查因素,然后作正交试验。正交试验表头设计如表 3 所示。正交试验用 64Bé (15°C) 的 ZnCl₂ 溶液 (含 ZnCl₂ 62.44%), 与黑液酸水解后滤液按表 3 中 C 项比例配制浸渍液,分别按 B 项的比例与炭渣搅和、浸渍一定时间后,用瓷坩埚盛装(加盖),置于高温炉中,先在 150°C 干燥 20—30min,再升至活化温度进行活化,升温时间控制在 60min 左

右。活化完毕,冷却漂洗。先用稀 ZnCl₂ 溶液,然后用 10% 盐酸漂洗除锌和铁,最后用热水洗涤。漂洗完后,过滤脱水干燥,称量,碘值和亚甲基兰值均按日本 JWWA K113-1974 分析方法进行分析。试验结果见表 4。

表 4 正交试验结果

分析项目 序号	亚甲基兰值 (ml/g)	碘值 (mg/g)	收率 (g 活性炭/ g 炭,%)
1	102.8	816	55.0
2	102.1	1017	64.0
3	128.7	1008	36.7
4	71.2	952	29.3
5	90.4	955	48.0
6	108.4	1086	44.0
7	46.2	730	54.7
8	91.2	1010	51.7
9	66.2	885	56.7
10	82.2	928	48.0
11	131.2	956	51.3
12	34.2	676	50.7
13	41.2	874	60.6
14	55.7	715	56.0
15	100.0	1014	57.0
16	140.2	941	49.3

表 5 方差分析结果

	方差来源(因素)	平方和	自由度	F	显著性*
亚甲基兰值	A	11.6384	3	2.22	
	B	14.3699	3	2.74	
	C	75.2528	3	14.33	**
	D	52.4080	3	9.98	**
	E	5.2516	3	1	
碘值	A	22562.25	3	3.65	0
	B	7867.25	3	1.27	
	C	12566.75	3	2.03	
	D	166444.25	3	26.93	****
	E	6181.25	3	1	
收率	A	183.065	3	2.12	
	B	215.095	3	2.50	
	C	86.205	3	1	
	D	391.780	3	4.54	0
	E	285.335	3	3.31	0

* $F > F_{0.2}(3,3) = 2.9$, 显著性记为“0”

$F > F_{0.1}(3,3) = 5.4$, 显著性记为“*”

$F > F_{0.05}(3,3) = 9.3$, 显著性记为“**”

$F > F_{0.025}(3,3) = 15.4$, 显著性记为“***”

$F > F_{0.01}(3,3) = 29.5$, 显著性记为“****”

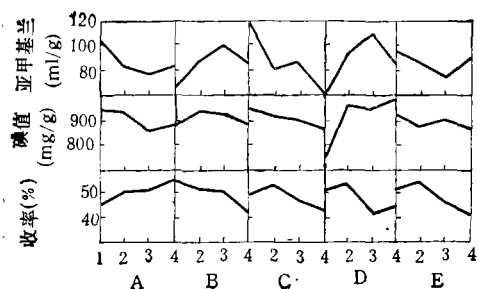


图 2 各因素水平与活性炭的亚甲基兰、碘值、收率的关系

对试验结果作极差分析,结果如图 2, 作方差分析,结果见表 5。由图 2 和表 5 可见,影响亚甲基兰值的主要因素为滤液与 ZnCl_2 溶液的用量比和活化温度,影响碘值的主要因素是活化温度,影响收率的因素有活化温度、活化时间等。

本试验为多项指标正交试验,考虑生产高脱色率炭等因素,经综合评分选择最佳工艺条件为 $A_1B_2C_1D_3E_1$ 进行重复试验,其锌渣比为 1.86,重复试验产品分析结果见表 6。

表 6 活化重复试验产品分析

试验号	1	2	3
收率(%)	53	56	53
亚甲基兰值 (ml/g)	186	196	180
碘值 (mg/g)	1141	1117	1071
总铁(%)	<0.05	<0.05	<0.05
氯化物(%)	<0.2	<0.2	<0.2
pH	5.12	5.20	5.22
灰分(%)	1.86	1.90	1.82
干燥减量(%)	9.0	9.6	9.1

二、机理探讨^[9-14]

制浆造纸黑液的成分很复杂,其组成与制浆原料、工艺有关。硫酸盐法草浆黑液成分主要是木质素,还有甲酸、乙酸、乳酸、戊聚糖、纤维素和半纤维素的水解产物;以及 NaOH 、 Na_2S 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、硅酸钠等。

黑液在酸水解炭化阶段的变化过程主要为木质素的分离和炭化。

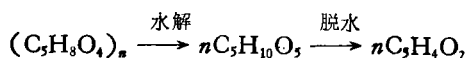
在制浆过程中,由于高温和 NaOH 、 Na_2S

的作用,木质素基本结构单元之间的醚键断裂,木质素与其它碳水化合物之间的键断裂,苯环上的甲氧基裂开,木质素的分子量降低,约在 800—12,000 之间。此时的木质素含有大量酚羟基,以碱木素和硫化木质素形式,呈亲水胶体状溶于黑液中。一般认为,黑液中有效碱含量占固形物的 1.14% 以上,即每个单分子木素含有 4 个以上的钠原子,木质素胶体分子是由带正电荷的胶核(碱木素和硫化木素)和溶剂化(水分子)的外壳组成,构成亲水性的基团溶于黑液中。

当黑液中加入硫酸并加热(60—70℃)后,黑液的 pH 值急剧下降,盐浓度升高,胶体的稳定性受到破坏,小分子的木质素自动集聚结合成较大的分子。集聚的大颗粒木质素有可能从水中沉淀或过滤分离出来。搅拌和加热能促进这种结合。D. L. Woerner 和 J. L. Mocarthy 认为,通过超滤和光散射的观察,证实了硫酸盐木质素在水溶液中的这种相互结合¹⁾。

将木质素已凝聚的黑液置于反应罐中加压加温酸水解炭化,木质素与黑液中的纤维素、半纤维素的水解产物进一步发生酸性水解,热解,脱水,炭化反应,形成以木质素为主体的木质素炭渣。

与此同时,黑液中的聚戊糖则因酸水解生成戊糖,并进一步脱水生成糠醛。



木质素炭渣在高温炉中进行 $ZnCl_2$ 活化的原理与木材炭活化原理相似。氯化锌在活化过程中有很强的脱水作用,使所需要的活化温度可以降低;对炭有保护作用,可以减少炭的氧化,提高活性炭得率,此外,大部分氯化锌浸渍到炭的内部起骨架作用,碳的高聚物炭化后沉积到骨架上,当用酸和热水洗涤除去氯化锌后,炭就成了具有巨大表面的多孔结构的活性炭。

与木材炭相比,木质素有较大的内表面

积,约达 $180m^2/g$,酚羟基较多,固相表面已很活泼。木质素炭渣是由小分子木质素聚集脱水形成,具有更大的内表面积,有利于 $ZnCl_2$ 渗透到内部孔隙,经活化可制得内表面巨大、多孔隙、高脱色力的活性炭。木质素炭渣以苯丙烷为基本结构单元,含碳量高,活性炭收率增高。

三、结 论

1. 制浆造纸黑液采用酸水解炭化, $ZnCl_2$ 活化法可直接制造高脱色力的活性炭,其主要指标,亚甲基蓝值 $> 180ml/g$, 超过林业部 LY216-79 和日本 JIS K1426 一级品的要求。

2. 该法使黑液中木质素和其它有机物充分炭化,活性炭得率高。每升 7—8Be' 的黑液可制取 20g 左右的活性炭。如用此黑液,先提取木质素,后制取活性炭,只能生产 10g 左右活性炭^[4]。

3. 黑液经酸水解炭化分离后,黑液的 COD_{Cr} 去除率在 70% 以上,色度去除率在 90% 以上。

4. 该法工艺较简单,与木屑 $ZnCl_2$ 炭化活化法制活性炭工艺相比,锌耗、能耗相当,只需消耗一定量的硫酸,这可以利用化工、冶金行业的废硫酸。此法原料黑液不花钱,而用木材生产 1 吨活性炭则需消耗 3.5 吨木材。

参 考 文 献

- [1] 张珂,陈仁悦等,造纸工业污染防治技术与环境管理,第 72 页,轻工业出版社,1988 年。
- [2] 户板图夫,林 治助,纸々技協志,5,43(1975)。
- [3] 户板图夫,伴内正樹,纸々技協志,7,49(1975)。
- [4] 杨润昌,周书天,轻工环保,4,9(1989)。
- [5] (日)公开特许公報,37890,1976。
- [6] (日)公开特许公報,42096,1976。
- [7] 林乔元译,造纸技术通讯,5,61(1979)。
- [8] 美国专利,2632738,1953。

1) 第四届(1987年)国际木材与制浆化学研讨会论文。

- [9] トサカ, クニオ, 旭硝子工业技术奖励研究报告, 用制浆废液生产活性炭, (35), 251(1979).
- [10] 林乔元译, 造纸技术通讯, 1, 68(1980).
- [11] 隆言泉主编, 制浆造纸工艺学(上册), 第 71~88 页, 423~424 页, 轻工业出版社, 北京, 1981 年.
- [12] 南京林产工业学院主编, 林产化学工业手册, 第 27~36, 673~675, 1348~1389 页, 中国林业出版社, 北京, 1980 年.
- [13] (日)炭素材料学会编, 高尚愚等译, 活性炭基础与应用, 第 145~157 页, 中国林业出版社, 北京, 1984 年.
- [14] (美) J.W. 哈斯勒著, 林秋华译, 活性炭净化, 第 173~185 页, 中国建筑工业出版社, 北京, 1980 年.

(收稿日期: 1990 年 10 月 4 日)

厌氧生物转盘处理高浓度有机废水的研究

黄 长 盾

(北京工业大学)

张 志 仁

(北京特种工程设计研究所)

杭 世 珩

(北京市政工程设计研究院)

摘要 厌氧生物转盘是一种处理高浓度有机废水和污泥的新技术。本研究结果表明, 在中温条件下, COD 容积负荷为 $5.44\sim 11.6\text{ kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$, COD 去除率为 $70.6\sim 74.7\%$, 总磷去除率为 $35\sim 48.5\%$, 废水中有机氮基本上转化为 $\text{HN}_3\text{-N}$ 。每去除 1 kg COD 产生沼气 $0.41\sim 0.65\text{ m}^3$, 约耗电 $0.5\sim 0.8\text{ kw}\cdot\text{h}$ 。该法构造简单、启动快、运行管理方便。

关键词 厌氧生物转盘; 有机废水。

厌氧生物转盘是八十年代发展起来的一种废水处理新技术, 目前仍处于试验研究阶段。研究结果表明, 厌氧生物转盘不仅具有厌氧生物处理工艺的优点, 而且其构造简单、启动和运行管理方便, 是一种有发展前途的废水处理新工艺。

一、试验方法与设备

(一) 试验废水

试验废水取自北京葡萄酒厂三车间的压榨废水和北京东郊葡萄酒厂的蒸馏废液。废水水质如表 1、2 所示。

表 1 北京葡萄酒厂压榨废水水质

项目	pH	SS	COD	BOD ₅	NH ₃ -N	有机酸	挥发酚
浓度*	4.12~6.58	210~1036	5793~16792	2983~9379	5.41~9.74	39.55~403.70	0.01~0.03

* 浓度单位除 pH 外均为 mg/L

表 2 北京东郊葡萄酒厂蒸馏废液性质

项目	pH	SS	COD	BOD ₅	NH ₃ -N	T-N	T-P	挥发酚
浓度*	3.36~4.64	200~1993	3519~39856	1188~18860	10.40~23.36	137.30~284.90	27.50~77.25	0.00~0.30

* 浓度单位除 pH 外均为 mg/L

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Environ. Sci., 12(5), 1991, pp. 42—46

An experimental study on the production of activated carbon from straw pulp and paper black liquor by acid hydrolysis carbonization and $ZnCl_2$ activation was carried out. Results show that about twenty grams of activated carbon can be obtained from a litre of 7-8 Be straw pulp and paper black liquor. The iodine number and methylene blue of the activated carbon thus produced are higher than 1000 mg/g and 180 ml/g, respectively. The main quality indices of the product are better than those of LY216-79 produced in China and JIS 1426 Grade 1 produced in Japan. After removal of the activated carbon, the CODer in the liquor reduced by 72%, and the colority reduced by 93%. The residual liquor can be used for preparing Na_2SO_4 and furfural.

Key Words: activated carbon, straw pulp and paper black liquor.

Study of Anaerobic Rotating Biological Contactor in the Treatment of Organic Wastewater of High Concentration. Huang Changdun (Beijing Polytechnic University), Zhang Zhiren (Beijing Special Engineering Design Institute), Hang Shijun (Beijing Municipal Engineering Design Institute): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 46—50

Anaerobic rotating biological contactor is a new device for the treatment of organic wastewater of high concentration and sludge. This study demonstrated that under mesophilic conditions, COD volume load could be 5.44—11.6 $Kg/m^3 \cdot d$ and removal rates for COD and T-P could reach 70.0—74.7% and 35.0—48.5%, respectively. During the process, organic nitrogen in wastewater broke down to NH_3-N . For the removal of every 1 Kg COD, 0.5—0.8 $Kw \cdot h$ of energy would be consumed and 0.41—0.65 M^3 of marsh gas produced. The process is simple in construction, easy to start and convenient in operation.

Key Words: Wastewater treatment, anaerobic rotating biological contactor

Concentration and Distribution of Rare Earth Elements (REE) in the Soils of China, Wang Yuqi, Sun Jingxin (Institut of High Energy Physics, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 51—54

Eight rare earth elements (REE) including La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb and Lu in 364 top soil samples were detected by instrumental neutron activation analysis (INAA). The samples were collected from typical areas in China. The samples represent main soil types of these areas. The concentration and distribution characteristics of REE in soil of different areas and in the whole soil studied in China were reported in the present paper.

Key Words: rare earth elements (REE), soil neutron activation analysis.

Influence of Ionization Radiation from Intensive Beam Generator on the Surrounding Environment. Yang Huazhong (Dept. of Modern Physics, Lanzhou University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 54—57

The background of natural radiation of the environment around ZF-300 intensive beam generator was monitored for a long period of time and the influence of the ionization radiation from a intensive beam generator on the environment was measured. The influence of the ionization radiation from the generator on the environment reduced with increasing of the distance from the generator. The residents living over 150 m away from the generator suffered the radiation of scattering neutron at a safe level lower than 2 μ rem/hr.

Key Words: neutron, gama-ray, potential neutron source.

An Introduction to the Dendrochronology and Its Application in the Environmental Sciences. Xia Bing, Yang Kaihong and Lan Tao (Jiangsu Institute of Botany, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 58—62

Some basic concepts of dendrochronology and applications of tree ring analysis in the research on the change of atmospheric CO_2 , response of plants to the increase of CO_2 and the change of air pollution are introduced in the paper.

Key Words: dendrochronology, element analysis of tree ring, CO_2 problem, air pollution.

Overview of Desulphurization Technologies by In-furnace Calcium-based Sorbent Injection and Main Influence Factors on SO_2 Capture. Pang Yajun (Electric Power Branch of Taiyuan Industrial College), Shi Xuegui, Xu Xuchang (Dept. of Thermal Engineering, Tsinghua University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 62—67

In this paper, the latest development of desulphurization technologies by in-furnace calcium-based sorbent injection at home and abroad are introduced, and various factors influencing the capture of SO_2 are reviewed. A brief introduction to Tampella LIFAC process and research results of raising SO_2 capture and calcium utilization by recirculating the sorbents are illustrated. The future development of desulphurization technology by in-furnace sorbent injection is forecasted.

Key Words: in-furnace calcium-based sorbent injection, desulphurization.

An Approach to the Treatment of Sulfate-Containing Organic Wastewater. Yu Hanqing (Dept. of Civil Engineering, Hefei University of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991.