

化学法综合治理草浆造纸黑液的研究*

周志良 杨镜泉 赵湘骥

(冶金部长沙矿冶研究院环境保护研究所)

摘要 本文采用凝聚-离心分离法对黑液进行预先除硅, 酸析沉淀法回收黑液中的木质素, 并重点研究了混凝法和催化氧化法除去经提取木质素后的黑液中 COD 的最佳条件。研究结果表明, 采用预先除硅-酸析沉淀-混凝-催化氧化联合流程可有效地处理黑液, 处理水 COD 小于 300mg/L, 同时回收了木质素。

关键词 草浆黑液; 除硅; 酸析沉淀; 混凝; 催化氧化。

造纸工业用水量极大, 并消耗较多的碱、硫、氯等化工原料, 是污染严重的行业。目前, 除大中型造纸厂用碱回收法较好地解决了黑液污染问题外, 众多中小型造纸厂黑液污水的治理尚缺乏成熟而经济可行的处理方法。近年来, 报道了许多新的处理方法: 如电渗析法^[1,2]、湿式氧化法^[3]、厌氧发酵法^[4]以及其它方法^[5-8]。但由于造纸黑液处理技术的复杂性以及各地区的特殊性, 上述各方法均存在局限性。迄今, 仍未见有工艺简单、投资省、处理周期短、适应性较广的全化学方法处理中小型草浆造纸黑液的研究报道。本研究开发的预先除硅-酸析-混凝-催化氧化的全化学法综合处理草浆黑液新工艺就是针对上述情况提出的。

一、实 验

(一) 试料

试料为取自某造纸厂的草浆黑液, 其主要成分的分析结果列于表 1。

表 1 某造纸厂草浆黑液的主要成分

分析项目	含 量	分析项目	含 量
比重	1.04	总碱	8.9(g/L)
总固形物	82.0(g/L)	有效碱	3.6(g/L)
有机物	63.0(g/L)	pH	>12
无机物	19.0(g/L)	二氧化硅	3.25(g/L)
木质素	22.0(g/L)	COD	61750(mg/L)

(二) 实验方法

采用凝聚-离心法对黑液预先除硅, 酸析法沉淀黑液中木质素。提取木质素后的过滤液分别经混凝和催化氧化处理。试验在烧杯中进行, 每次处理黑液量为 500mL。黑液综合治理的试验流程如图 1 所示。

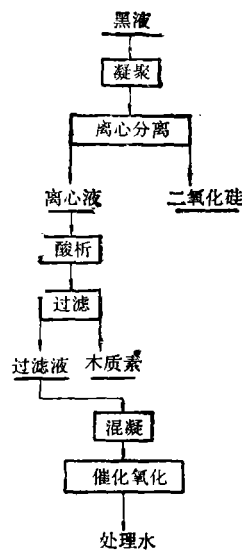


图 1 黑液处理流程

(三) 仪器与分析

1.800 型离心沉淀器用于离心分离除

* 参加试验工作的还有马强、张庆煌、范玉华、熊兵、张利民、李永信等同志。

硅。

2. 东芝 L-7 型 pH 计测定 pH 值。

3. 日立 180-80 型原子吸收光谱仪测定硅含量。

4. 常规重量法分析黑液中无机、有机物及木质素含量, 中和法滴定总碱及有效碱的浓度。

5. 重铬酸钾法测定 COD。

二、结果与讨论

(一) 黑液的预先除硅实验

从表 1 数据可知, 黑液中硅含量为 3.25 g/L, 属较高含硅型。草浆黑液之所以不能用燃烧法处理, 其主要原因之一就是因其硅含量高。此外, 由于硅酸盐的水解特性, 在酸析沉淀法提取木质素的过程中, 硅会随木质素一起沉淀析出, 造成木质素产品中硅含量偏高, 而影响其产品质量。因此, 无论对于燃烧法处理草浆黑液, 还是对于酸析法回收木质素, 预先除硅都非常必要。

几种不同类型凝聚剂在 pH 值为 8.5 时除硅的效率, 结果列于表 2。从表 2 数据可知, 在相同药剂用量下, 以硫酸铝的凝聚除硅效果最佳。选择硫酸铝为凝聚剂, 在 pH 值为 8.5 时, 研究药剂用量水平对硅去除率的影响, 结果示于图 2。图 2 结果表明, 硅的去除率随硫酸铝用量增加而提高, 但用量水平达到 250mg/L 后, 硅的去除率增加缓慢且趋于稳定。故硫酸铝的用量选取 250mg/L 为宜。

表 2 几种凝聚剂除硅效率之比较¹⁾

名 称	添加浓度 (mg/L)	残留二氧化硅 浓度 ¹⁾ (g/L)	硅去除率 (%)
硫酸铝	200	0.28	91.3
碱式碳酸镁	200	1.27	60.9
碱式氯化铝	200	1.13	65.2
硫酸铁	400	1.20	63.0

1) 在 3500r/min 转速下离心 15min 后, 离心液中的二氧化硅浓度。

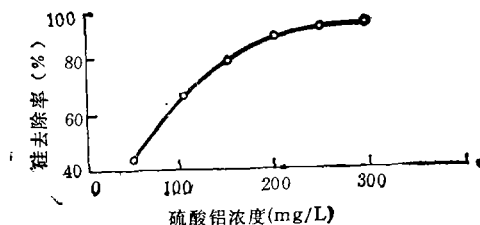


图 2 硅去除率与硫酸铝浓度的关系

为了寻找除硅实验的最佳组合条件, 在固定硫酸铝用量为 250mg/L 时, 进一步考察 pH 值对硅去除率的影响, 结果绘于图 3。由图 3 可知, 硅的去除率随 pH 值降低而增加。但是, pH 值的降低会促使木质素的沉淀析出, 而造成木质素的损失。本实验中发现木质素约在 pH 值为 8 时开始沉淀析出, 故实际操作控制 pH 值不低于 8。综合上述实验结果, 去除黑液中硅的最佳条件是: 硫酸铝用量为 250mg/L, $\text{pH} \geq 8.0$ 。在此条件下, 硅的去除率可达 94.0% 以上。

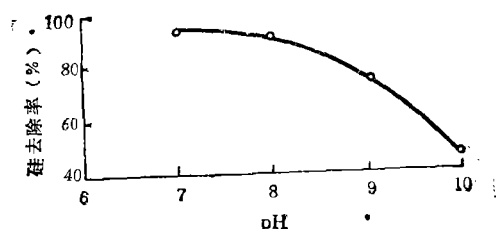


图 3 硅去除率与 pH 的关系

(二) 酸析法提取木质素

黑液中木质素具有不溶于酸性介质的特性。因此, 可采用酸析沉淀的方法, 提取其中的木质素。实验中使用硫酸作酸析剂, 考察了 pH 值和酸化液陈放时间对木质素提取率及 COD 去除率的影响, 结果列于表 3。从表 3 数据可知, 较低的酸化 pH 对木质素的沉淀析出及 COD 的去除有利。当 pH 等于 2 时, 木质素沉淀率达 94.5%, COD 去除率达 87.6%。酸化黑液的陈放时间对木质素的沉淀率和 COD 的去除率影响不显著。但试

表 3 木质素沉淀率与 pH 及陈放时间的关系

陈放时间 (h)	滤液中木质素浓度 (g/L)		木质素提取率 (%)		滤液中 COD (mg/L)		COD 去除率 (%)	
	pH = 2	pH = 4	pH = 2	pH = 4	pH = 2	pH = 4	pH = 2	pH = 4
2.5	1.25	1.94	94.3	91.2	7938	8709	87.1	85.9
7	1.21	1.83	94.5	91.7	7666	8482	87.6	86.3
24	1.23	1.87	94.4	91.5	7802	8505	87.4	86.2
48	1.28	1.90	94.2	91.4	7892	8520	87.2	86.2

验中发现陈放时间越久则沉淀析出物（主要为木质素）的过滤性能越好。

为了降低黑液治理费用和实现以废治废的设想，采用烟道废气替代硫酸作中和酸析剂进行黑液的酸析试验。试验表明，用烟道气可将黑液 pH 中和至 4.5 左右，木质素的沉淀率和 COD 的去除率均获得了与硫酸作中和酸析剂时接近的指标。

酸析处理后的黑液，经陈放、过滤得到湿滤饼，将滤饼水洗数次并在 115℃ 下烘干，分析其成分。测得木质素含量为 93.0%，硅含量不大于 0.66%。

（三）混凝沉淀实验

经上述酸析处理提取木质素后的过滤液，目视为浅棕色或深黄色，COD 值仍高达 7000—8000mg/L，必须作进一步处理。本实验采用混凝沉淀法去除 COD。为寻找合适的混凝剂，比较了几种常用混凝剂对 COD 的去除效果，结果列于表 4。从表 4 结果可知，以硫酸铁作混凝剂时 COD 去除率最高。用石灰调整 pH 至 8.5，进一步考察硫酸铁用量对 COD 去除率的影响，结果列于表 5。表 5 结果表明，当硫酸铁用量为 2.0g/L 时 COD 去除率最高为 50.6%。

（四）催化氧化法深度处理 COD

有文献报道^[9]，催化氧化法能快速有效地分解废水中的 COD。本实验进行催化氧化法深度处理黑液中 COD 的结果见图 4。选用一种金属氧化物作催化剂，用价廉的次氯酸钠 (NaClO) 作氧化剂。实验发现，由于催化剂的存在，大大加快了 COD 的分解

表 4 不同混凝剂对 COD 的去除效果²⁾

名 称	用量(g/L)	残留 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)
硫酸铁	2.0	3808	50.3
硫酸亚铁	2.0	5256	31.4
硫酸铝	2.0	5040	34.3
三氯化铁	2.0	4250	44.6
碱式氯化铝	1.5	6032	21.3

2) 处理前 COD = 7666mg/L, pH = 2.5, 用石灰调整 pH 至 8.5。

表 5 硫酸铁用量对 COD 去除率的影响

硫酸铁浓度 (g/L)	处理水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)
1.0	4324	43.6
1.5	4116	46.3
2.0	3788	50.6
2.5	3914	49.9
3.0	4064	50.5

速度并降低了氧化剂的剂量。图 4 表明，在有催化剂存在下，氧化反应半小时，COD 分

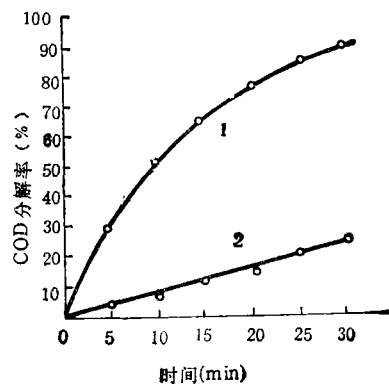


图 4 COD 分解率与时间的关系
1 有催化剂；2 无催化剂

解率可达 90%；而在无催化剂存在下，同样氧化半小时，COD 分解率却只有 25% 左右。由此可见，催化剂对氧化反应速率的影响是非常显著的。

为了获得次氯酸钠添加量的最佳条件，在催化剂存在下，研究了次氯酸钠添加量对 COD 分解率的影响(表 6)。表 6 表明，COD 分解率随次氯酸钠用量的增加而提高。当其用量为理论当量³⁾的 4 倍时，COD 值可从 3788mg/L 降至 170mg/L 以下。所以，在本实验条件下，次氯酸钠用量为 COD 的理论用量的 4 倍为宜。

表 6 次氯酸钠添加量与 COD 分解率的关系⁴⁾

次氯酸钠与 COD 当量比	处理水 COD (mg/L)	COD 分解率 (%)
0	3788	0
1.0	2257.0	40.4
2.0	1263.9	66.6
3.0	713.9	81.2
3.5	323.2	91.8
4.0	168.4	95.6

4) 催化剂用量为废水量的 1%。

为了进一步寻找催化剂用量与氧化剂次氯酸钠添加浓度的最佳组合条件，考察了催化剂用量对 COD 分解率的影响，试验结果列于表 7。结果表明，催化剂用量对 COD 分解率的影响不显著，用量为废水量的 1% 为宜。

表 7 催化剂用量与 COD 分解率的关系⁵⁾

催化剂用量 (%)	处理水 COD (mg/L)	COD 分解率 (%)
0.5	175.1	95.3
1.0	168.4	95.6
1.5	166.2	95.6
2.0	168.0	95.6

5) 次氯酸钠添加量为 COD 理论当量的 4 倍。

(五) 黑液的酸析-混凝-催化氧化处理结果

实验结果列于表 8。结果表明，采用酸析-混凝-催化氧化联合流程综合治理草浆造纸黑液既可回收木质素，又能有效地降解

COD。处理水 COD 低于 170mg/L，COD 的总去除率达 99.7%。

表 8 酸析-混凝-催化氧化综合处理黑液实验结果

项目 \ 处理步骤	酸析	混凝	催化氧化
COD(mg/L)	7666	3788	168.4
COD 累积去除率(%)	87.6	93.9	99.7
外观颜色	浅棕色	浅黄色	无色透明

三、结 论

1. 采用硫酸铝为凝聚剂，在其用量为 250mg/L、pH 值为 8.5 时，草浆黑液中硅的去除率为 94.0%。

2. 采用硫酸作酸析剂，在 pH 为 4.0—4.5 时，可从黑液中获得约 90% 的木质素，COD 去除率达 86%。

3. 以次氯酸钠作氧化剂的催化氧化法，可有效地分解黑液污水中的 COD。当次氯酸钠的用量为 COD 的理论当量的 4 倍时，COD 分解率达 95.6%，处理后水 COD 值低于 170mg/L。

4. 本工艺尚处于研究探索阶段，还存在着药剂消耗量较高和混凝沉淀效果不够理想等问题，有待进一步研究完善。

参 考 文 献

- [1] 刘景清、葛体掌，水处理技术，13(2)，113(1987)。
- [2] 汪德山，水处理技术，12(12)，100(1986)。
- [3] 颜振康，上海造纸，(1)，1(1982)。
- [4] 赵修壤，四川环境，1(1)，34(1982)。
- [5] 刘荫桐，新疆环境保护，(2)，6(1986)。
- [6] 陈玉谷、钱贻伯等，环境污染与防治，4(6)，1(1982)。
- [7] 孙世佩，化学与粘合，(3)，134(1986)。
- [8] 王明远等，宁夏轻工科技，(2)，33(1981)。
- [9] 许景文，环境污染与防治，9(1)，40(1987)。

(收稿日期：1991 年 1 月 26 日)

3) 理论当量即添加次氯酸钠的理论氧量等于废水中 COD 量。计算公式为：

$$\text{次氯酸钠 (g)} = \frac{\text{COD(mg/L)} \times \text{废水量 (ml)}}{10^4} \times \frac{74.5}{16}$$

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

A group of silver sulfide electrode combined in series was applied to determine sulfide ion in wastewater. The experimental results show that the series combination of the electrodes greatly improved the accuracy and precision. The relative deviation is smaller than 2.5% and the recoveries are in the range of 97.5—101.7%.

Key Words: sulfide ion selective-electrode; sulfide ion.

Biochemical Mechanism of Influence of Dilution Multiple on BOD Measurement. Han Xiangkui, Zhou Chunsheng, Dong Chunlan (Jilin Architectural and Civil Engineering Institute): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 37—39

This paper discusses the biochemical mechanism of the influence of dilution multiple on the results of BOD measurement. The research show that the cause that dilution multiple influences BOD measurement results is the difference in the ratios of food to microorganism (F/M) in incubation systems. Under the same seeding condition, the greater the dilution multiple, the greater BOD and the constant of oxygen consumption rate would be, while BOD_u would basically keep constant. Further research results for the standard solution containing glucose and glutamic acid show that the peak values of active bacterial counts in both systems of different F/M values appeared in two days and the peak values of the system of higher F/M ratio appeared later than the other system. The oxygen consumption rate of bacterial population before endogenous phase is greater than that measured during the endogenous phase.

Key Words: dilution multiple; BOD; food microorganism ratio.

Linear Regression Method for the Determination of both Longitudinal Dispersion Coefficient and Transverse Mixing Coefficient of River by Instantaneous Dumping Tracer Test. Zhang Jiangshan (Institute of Environmental Science of Fujian Normal University): *Chin. J. Environ. Sci.* 12(6), 1991, pp. 40—43

Starting from the equation for two-dimensional concentration distribution of instantaneous dumping, a linear equation $Y = AT + B$ was mathematically deduced, in which variables Y and T can be expressed with t , c , and C_0 , while coefficients A and B are composed of parameters of D_x and D_y to be determined, longitudinal and transverse flow velocities of the river u and v as well as the coordinates of the observation point X and Y . Through

linear regression, A and B can be determined from C_i and T_i , the observed experimental data. Then D_x and D_y can be calculated by solving the equation.

Key Words: river water quality model; longitudinal dispersion coefficient; transverse mixing coefficient.

Recovery of Organic Vapors with Composite Hollow Fiber Membrane. Wang Dongliang, Yin Guilin, Ma Miaojiang, Zhang Guihua, Xu Renxian, Jiang Guoliang (Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 44—47

Polydimethylsiloxane-polysulfone composite hollow fiber membrane was prepared by the novel phase inversion process and coating process. A hollow fiber module with 10 mm in diameter and 500 mm in length was built, with which hexane vapor was removed from nitrogen stream. The effects of pressure, feed concentration and nonpermeable flux on the concentration of hexane in the permeable and nonpermeable streams, the hexane permeability flux and the separation factor for hexane and nitrogen were investigated. The results indicate that the composite hollow fiber membrane may efficiently recover organic vapors from air.

Key Words: composite hollow fiber membrane; organic vapors.

Study on the Chemical Treatment of Straw Pulp Effluent-Black Liquor Zhou Zhiliang, Yang Jinquan, Zhao Xiangyi (Department of Environmental Protection, Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 48—51

Silicon in the black liquor was firstly removed by coagulation and centrifugation and lignin was separated from the black liquor with acidification-precipitation. The study also focused on the removal of COD of the lignin free black liquor by coagulation and catalytic oxidation. Experimental results indicate that the technique mentioned above can effectively treat straw pulp effluent-black liquor. COD Value of the treated water can be less than 300mg/L and lignin can be recovered as by-product.

Key Words: straw pulp effluent-black liquor; acidification-precipitation; coagulation; catalytic oxidation;

Calculation and Determination of Biomass