

研究论文

# 碱性条件下稻草 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 蒸煮黑液的絮凝处理

黄国林<sup>1</sup>, 张成芳<sup>2</sup>, 邹丽霞<sup>1</sup>, 陈中胜<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 东华理工学院化学工程与工艺系, 江西 抚州 344000; <sup>2</sup> 华东理工大学化工工艺所, 上海 200237)

**摘要:** 利用聚合氯化铝-聚丙烯酰胺处理稻草  $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$  蒸煮黑液。系统讨论了聚合氯化铝用量、聚丙烯酰胺用量、反应温度和黑液 pH 值等工艺参数对絮凝效果的影响, 继而确定了适宜絮凝工艺条件。结果表明, 该絮凝体系对黑液 COD 去除率为 68%, 木质素去除率为 92%。仪器测试表明絮凝沉淀物中除含有大量木质素外, 氮、钾等营养元素的含量分别为 23.73%、6.24% (均为干基), 为絮凝沉淀物制备固体有机肥料创造条件; 上层清液 pH 为 9.20, 呈碱性, 杂质含量低, 补加  $\text{NH}_4\text{OH/KOH}$  后可作为蒸煮液循环使用, 使稻草制浆更易于实施清洁生产。

**关键词:** 稻草; 蒸煮黑液; 絮凝; 木质素

中图分类号: X 793

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 04-1032-05

## Flocculating process of black liquor from $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ pulping of rice straw in alkaline condition

HUANG Guolin<sup>1</sup>, ZHANG Chengfang<sup>2</sup>, ZOU Lixia<sup>1</sup>, CHEN Zhongsheng<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, Jiangxi, China;

<sup>2</sup> Institute of Chemical Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** A flocculating technique was studied in which aluminium polychloride and polyacrylamide were used for flocculating treatment of black liquor from  $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$  pulping of rice straw in alkaline condition. The effects of flocculating conditions, such as dosage of 10% aluminium polychloride, dosage of 0.1% polyacrylamide, reaction temperature and pH of black liquor on flocculation process were studied systematically by experiment to obtain suitable technological conditions. The results indicated that the rate of COD removal was 68% and the rate of lignin removal was 92% under the flocculating conditions. It was confirmed by IR and other analytic apparatus that 23.73% N (dry basis), 6.24% K (dry basis) and lots of lignin were present in the flocculation residue, so potentially it is a good solid fertilizer. The pH of supernatant was 9.20 and the content of deleterious impurities in supernatant was low, and it could be recycled as cooking liquor. It helps to realize clean production of  $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$  pulping of rice straw.

**Key words:** rice straw; black liquor from  $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$  pulping; flocculation; lignin

### 引 言

禾草能否成为人类可持续发展的造纸原料, 关

键问题是减轻蒸煮黑液污染<sup>[1]</sup>。对黑液的处理, 大都采用碱回收技术<sup>[2]</sup>。但由于草类原料的天然缺陷, 我国已建成的多数禾草碱回收系统绝大多数未

能投入正常运行<sup>[3]</sup>。而且草浆厂多为中、小型企业，难于一次性高投入进行碱回收。所以，对草浆黑液进行碱回收很难在我国全面施行。

人们开始寻求新的制浆技术来避免或减轻禾草蒸煮黑液的污染<sup>[4-6]</sup>。作者<sup>[7]</sup>采用蒸煮剂替代技术对麦草蒸煮，所得黑液在碱性条件下絮凝沉降，生成的絮凝沉降物含有农作物生长所需的营养成分，为制备功能性固体肥料创造条件；上层清液呈碱性，补加  $\text{NH}_4\text{OH/KOH}$  后，作为工艺水循环重新用于蒸煮，做到黑液中木质素资源的充分利用和用水的良性循环。

蒸煮黑液的絮凝处理，传统的方法是酸析木质素，这和本清洁工艺要求上层清液呈碱性的思路不符。在碱性或中性条件下从蒸煮黑液中沉降木质素并使上层碱性清液进行回用的研究和开发，也陆续见有报道<sup>[8-10]</sup>。本课题致力于高分子絮凝剂在碱性条件下沉淀氨木质素过程的研究。高分子絮凝剂处理制浆蒸煮黑液，以用量少、絮体大、污泥少等优点为人们瞩目<sup>[11-14]</sup>。本文采用聚合氯化铝-聚丙烯酰胺作为絮凝体系，对稻草  $\text{NH}_4\text{OH/KOH}$  蒸煮黑液进行处理。

## 1 材料与方法

### 1.1 黑液成分及其特点

以  $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$  为蒸煮液，对上海朱行稻草进行蒸煮。适宜制浆工艺条件为<sup>[15]</sup>：KOH 用量 5%（对绝干稻草）， $\text{NH}_3$  用量 25%（对绝干稻草），液固比 6，最高温度 155℃，升温时间 60 min，保温时间 45 min。采用间歇精馏操作对所得黑液进行游离氨回收，回收氨后黑液的成分列于表 1。

由表 1 看出，回收氨后的黑液有如下特点：（1）灰分含量高，这也是稻草原料制浆难于进行碱回收的一个重要原因；（2）黏度大；（3）易于发泡；（4）污染负荷较低。由于蒸煮条件温和，黑液中污染负荷如  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{BOD}_5$  及 SS 低于传统的烧

碱法。

### 1.2 测定方法

木质素的测定：利用 752 紫外分光光度计在 280 nm 下的吸光度，由紫外标准曲线计算木质素含量，详细步骤参见文献 [16]；

$\text{COD}_{\text{Cr}}$ 测定：参见 GB/T 11914—1989；

钾的测定：Iris1000 型 ICP-RES；

氨-氮的测定：参见 GB/T 7479—1987；

有机氮的测定：Elementar vario EL III 元素分析仪。

### 1.3 絮凝处理方法

量取 250 ml 蒸煮黑液于烧杯中，计量加入一定量的聚合氯化铝（PAC，粉末状， $\text{Al}_2\text{O}_3$  29%，配成 10% 的水溶液）和聚丙烯酰胺（PAM，非离子型，相对分子质量为  $300 \times 10^4$ ，配成 0.1% 的水溶液），将烧杯置于加热器中加热至合适温度，先快速搅拌 2 min，再慢速搅拌 10 min 形成絮凝体。静置分层后，取上层清液进行  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和木质素含量测定。

## 2 絮凝处理工艺条件的确定

本实验选定 PAC-PAM 作为絮凝体系，其中 PAM 为助凝剂。

### 2.1 絮凝剂用量的影响

10% PAC 用量为 4~14 ml · (L 黑液)<sup>-1</sup>，其他实验条件为：0.1% PAM 用量 14 ml · (L 黑液)<sup>-1</sup>，反应温度 50℃，搅拌时间 10 min，静置分层后，测定上层清液  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和木质素，分析 PAC 用量对絮凝效果的影响，结果见图 1 (a)。

从图 1 (a) 看，黑液  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率和木质素去除率随着 PAC 用量的增加而加大。当 PAC 用量为 10 ml · L<sup>-1</sup> 时，絮凝效果为最好。继续加大用量，两者去除率增加不明显。PAC 絮凝有效成分是聚十三铝 ( $\text{Al}_{13}$ )，它是聚铝中最佳凝聚-絮凝成分<sup>[17]</sup>，对水解有较高稳定性。用量小时，静电及

表 1 黑液的物性指标

Table 1 Physical and chemical indexes of black liquor

pH	Viscosity /mPa · s	$\text{SiO}_2$ /g · L <sup>-1</sup>	Lignin /g · L <sup>-1</sup>	SS /g · L <sup>-1</sup>	$\text{COD}_{\text{Cr}}$ /g · L <sup>-1</sup>	$\text{BOD}_5$ /g · L <sup>-1</sup>	$\text{N-NH}_4^+$ /g · L <sup>-1</sup>	Potassium /g · L <sup>-1</sup>	Residual alkali /mol · L <sup>-1</sup>
9.36	8.82	4.71	27.2	11.4	69.6	9.16	11.7	7.65	0.58

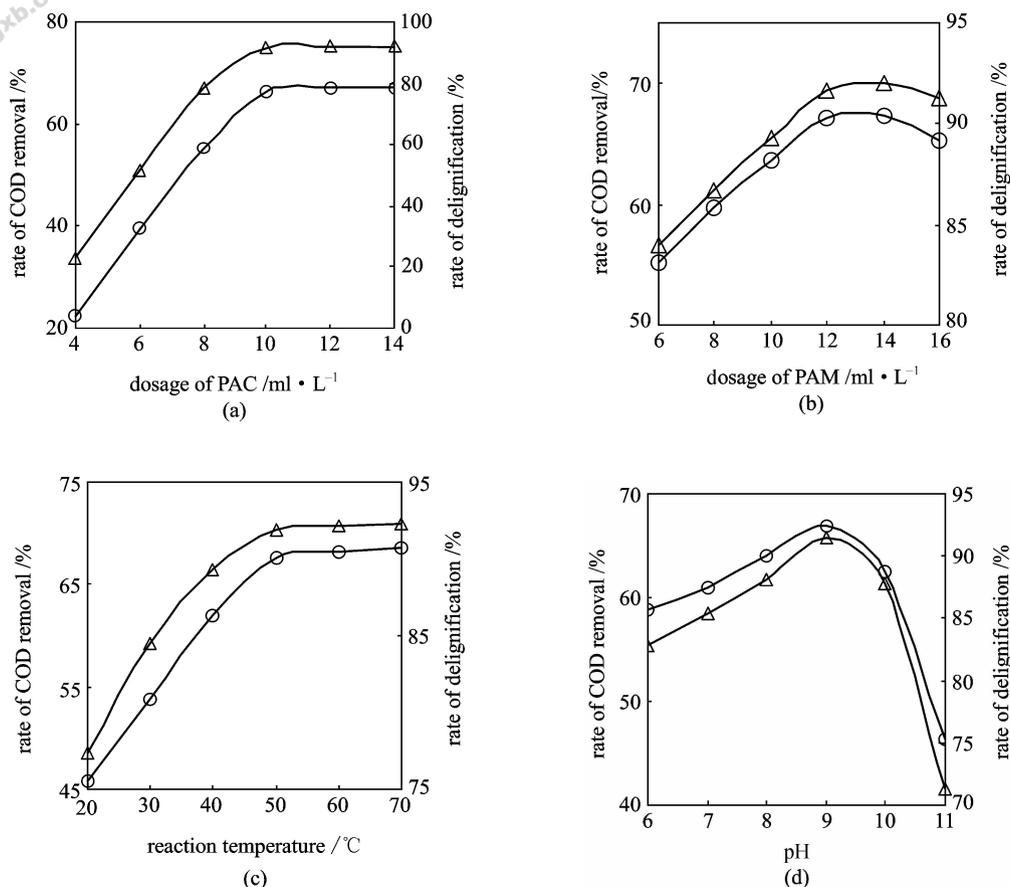


图 1 絮凝条件对处理效果的影响

Fig. 1 Effects of flocculating conditions on treatment

△ COD<sub>Cr</sub>; ○ lignin

架桥作用不充分,不足以将胶体颗粒完全絮凝;当用量增至 10 ml · L<sup>-1</sup> 以上,参与络合吸附的 Al<sub>13</sub> 增加,足以将黑液中的污染物质絮凝,过量投加时也不像硫酸铝那样造成胶体再稳的反效果,确定 10% PAC 用量为 10 ml · L<sup>-1</sup>。

### 2.2 助凝剂用量的影响

10% PAC 用量 10 ml · L<sup>-1</sup>, 0.1% PAM 用量为 6~16 ml · L<sup>-1</sup>, 其他实验条件为:反应温度 50°C, 搅拌时间 10 min, 分析 PAM 用量对絮凝效果的影响, 结果见图 1 (b)。

由于黑液污染负荷大, 浊度高, 实验中先投加 PAM, 让其高浊度的黑液中充分发挥作用, 能降低 PAC 的剂量。从图 1 (b) 看出, 随着 PAM 用量增加, COD<sub>Cr</sub> 去除率和木质素去除率逐渐上升。当 PAM 用量增至 14 ml · L<sup>-1</sup> 后, COD<sub>Cr</sub> 去除率和木质素去除率增加不明显。再增加 PAM 的用量, 絮凝效果反而下降, 这是因为过量的 PAM 易引起聚合物交联, 造成胶粒表面饱和, 使胶体产生

再稳定现象, 确定 0.1% PAM 用量为 14 ml · L<sup>-1</sup>。

### 2.3 温度的影响

10% PAC 用量为 10 ml · L<sup>-1</sup>, 0.1% PAM 用量为 14 ml · L<sup>-1</sup>, 反应温度为 20~70°C, 搅拌时间 10 min, 分析反应温度对絮凝效果的影响, 结果如图 1 (c) 所示。

温度对木质素絮凝沉降的影响, 可根据 DLVO 理论加以讨论<sup>[18]</sup>。从图 1 (c) 看出, COD<sub>Cr</sub> 去除率和木质素去除率随温度的升高而增大, 但增加幅度不大。当温度升至 50°C 以后, 温度的影响不显著。温度过低, 絮凝作用缺乏所需的活化条件; 随着温度升高, 溶液黏度下降, 布朗运动加强, 反应物之间碰撞机会增加, 从而增加了反应速度。但温度过高, 絮凝作用过快, 絮凝体细小, 沉降慢或无法沉降。适宜反应温度确定为 50°C。

### 2.4 pH 值的影响

10% PAC 用量为 10 ml · L<sup>-1</sup>, 0.1% PAM

用量为  $14 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应温度为  $50^\circ\text{C}$ , 用 1% 硫酸和 1% 氢氧化钠溶液调节黑液 pH 值分别为 6~11, 搅拌时间 10 min, 分析 pH 值对絮凝效果的影响结果, 如图 1 (d) 所示。

废水絮凝处理过程中, pH 值直接影响废水悬浮粒子的  $\zeta$  电位, 因而絮凝性能就和 pH 值关系密切。由图 1 (d) 可知, 当 pH 值在 6~9 范围内, 随着 pH 值增大,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率和木质素去除率逐渐加大, 说明在此范围内, pH 值越大, 越有利于絮凝; 但当 pH 值大于 9 以后,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率和木质素去除率开始下降, 尤其在  $\text{pH} > 10$  后下降幅度较大, 说明此时对阳离子絮凝剂本身发挥不利, 影响其絮凝效力, 引起  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率和木质素去除率显著下降。回收氨后黑液的 pH 值为 9.36, 处在本实验中 pH 值合适范围中。

### 3 絮凝沉降物和上层清液成分测定

当 PAC-PAM 加入蒸煮黑液后, PAC 对黑液中有有机胶体和悬浮物的作用有两种: 由于静电库仑力, 羟铝配离子与有机胶体相互靠近碰撞; 另一方面, 由于 PAC 溶液中羟铝配离子水合能力远远大于有机物的水合能力, 将使胶体表面的水化膜变薄或水化膜脱附引起溶液中羟铝配离子的浓度减小, 使有机物的局部浓度升高而发生凝聚。PAM 利用氢键结合、静电结合、范德华力等作用对胶粒的吸附结合, 线性高分子在溶液中的吸附架桥作用, 两者联合使用时, 能产生协同增效作用, 和黑液中的胶粒发生压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥及沉淀物网捕作用, 有利于污染物的去除。

絮凝沉降物充分洗涤后, 置于烘箱内在  $105^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$  下进行烘干。将 2 mg 烘干试样与 200 mg KBr 研磨压成薄片。利用 Nicolet 5SXC 红外光谱仪测试, 结果见图 2。

红外谱图中,  $1596 \text{ cm}^{-1}$  和  $1503 \text{ cm}^{-1}$  为芳环骨架振动特征吸收峰;  $1420 \text{ cm}^{-1}$  为芳环、甲氧基的 C—O—C 伸缩特征吸收峰;  $1325 \text{ cm}^{-1}$  为 S 环带

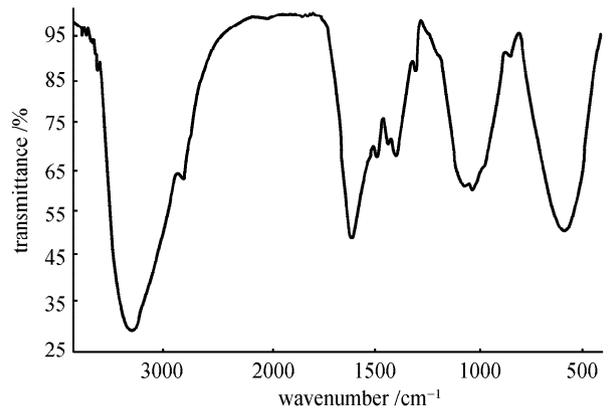


图 2 絮凝沉淀物的红外光谱

Fig. 2 Infrared absorbing spectrum of sediment

C=O 伸缩特征吸收峰;  $1153 \text{ cm}^{-1}$  为 G 型芳环 C—H 的面向变形特征吸收峰。从图 2 看, 在波数  $1510$ 、 $1600$ 、 $1470$  和  $1460 \text{ cm}^{-1}$  出现特征吸收峰, 这些都是具有芳香族结构的有机物的特定吸收峰, 因此可证明在絮凝物中木质素的存在。 $2900 \text{ cm}^{-1}$  处出现的峰, 可能为  $\text{NH}_4^+$  基的吸收信号干扰所致。

在此基础上, 采用分析仪器 (Iris1000 型 ICP-RES 和 Elementar vario EL III 元素分析仪) 对絮凝沉降物进行了氮元素和钾元素的测定, 结果显示<sup>[19]</sup>, 氮和钾的含量分别为 23.73%、6.24% (干基), 说明絮凝沉降物中除含有大量的氨木质素外, 还含有有益于农作物生长的营养元素氮和钾, 为制备固体肥料创造了良好的条件。

黑液经絮凝处理后的上层清液组成见表 2。

从表 2 看, 上层清液碱性适中, 污染指标低, 可作为蒸煮液重新用于蒸煮, 使稻草制浆更易于实施清洁生产。

## 4 结 论

(1) 利用 PAC-PAM 体系在碱性条件下, 对稻草  $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$  蒸煮黑液进行絮凝处理, 适宜的工艺条件为: 10% PAC 用量  $10 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ , 0.1% PAM 用量  $14 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应温度  $50^\circ\text{C}$ , 无

表 2 上层清液的组成

Table 2 Composition of supernatant

pH	$\text{SiO}_2$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Lignin / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	SS / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{COD}_{\text{Cr}}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{BOD}_5$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{N-NH}_4^+$ / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Potassium / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Residual alkali / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
9.20	104.2	2.54	249	23100	3670	8.14	0.086	0.48

需调节黑液酸碱度。在此条件下, COD<sub>Cr</sub>去除率为 68%, 木质素去除率为 92%。

(2) 红外光谱测试验证了絮凝沉降物中木质素的存在。同时, 絮凝沉淀物中氮、钾的含量分别为 23.73%、6.24% (均为干基), 说明絮凝沉淀物中除含有大量的氨木质素外, 还含有有益于农作物生长的营养元素氮和钾, 为制备固体肥料创造了良好的条件。

(3) 上层清液 pH9.20、残碱 0.48 mol·L<sup>-1</sup>、铵态氮 8.14 g·L<sup>-1</sup>、木质素 2.54 g·L<sup>-1</sup>, 可作为工艺水循环使用, 使稻草制浆更易于实施清洁生产。

## References

- [1] Hammentt A L, Youngs R L, Sun X F, Chandra M. Non-wood fiber as an alternative to wood fiber in China's pulp and paper industry. *Holzforschung*, 2001, **55** (2): 219-224
- [2] Lara M A, Rodriguez-Malaver A J, Rojas O J, Holmquist O, Gonzalez A M. Black liquor lignin biodegradation by *trametes elegans*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003, **52** (3): 167-173
- [3] Li Zhongzheng (李忠正). Study on development of pulping of straw fiber. *International Pulping & Paper* (国际造纸), 2000, **18** (3): 14-16
- [4] He Wei (何伟), Wu Mengran (吴梦然), Li Zhongzheng (李忠正). Low pollution of a new pulping technique of wheat straw. *Sichuan Pulping & Paper* (四川造纸), 1997, **20** (2): 26-29
- [5] Sandor H, Istvan L L. Chemical pulp production from annual plants by using environmentally friendly cooking technology. *Papiripar*, 1998, **42** (1): 13-16
- [6] Suzuki K, Hoshino K, Ide T, Nakata K. A new pulping method for non-wood fiber resources for reducing the environmental load. *Kami Pa Gikyoshi*, 2003, **57** (8): 1138-1148
- [7] Huang Guolin (黄国林), Zhang Chengfang (张成芳), Zou Lixia (邹丽霞), Chen Zhongsheng (陈中胜). Cleaner process of NH<sub>4</sub>OH-KOH pulping of wheat straw. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (11): 1874-1877
- [8] Kong Tao (孔涛), He Xinsheng (何新胜). Treatment of black liquor by flocculent LB-1 and recovery of alkali and lignin. *Environmental Protection* (环境保护), 1993 (8): 37
- [9] Mu Huanzhen (穆环珍), Yang Wenbo (杨问波), Yao Chunli (姚春丽), Huang Yanchu (黄衍初). A technique research on depositing alkali pulp-making black liquor with bagasse by recovery and recycle suitability. *Environmental Science of Chongqing* (重庆环境科学), 2000, **22** (5): 41-43
- [10] Miao Hong (苗鸿), Mao Meizhou (毛美洲), Shi Zhigang (施志刚). Applications of treatment technology by cementation black liquor in paper-making. *Environmental Science of China* (中国环境科学), 1998, **12** (3): 1-4
- [11] Ganjidoust H, Tatsumi K. Effect of synthetic and natural coagulant on lignin removal from pulp and paper wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, 1997, **35** (2/3): 291-296
- [12] Jia Zengfa (贾增发), Li Yaoyang (李耀阳). Treatment of black liquor by flocculation. *Environmental Protection* (环境保护), 1997 (5): 13-14
- [13] Liu Jiaming (刘佳铭). Synthesis, complex species and application of hydroxy aluminum complex. *Chemistry* (化学通报), 1999, **10** (2): 47-49
- [14] Chen Guowei (陈国炜), Xu Deqian (徐得潜), Zhang Zhiyuan (张之源). Treatment of wastewater from Xuan paper production by flocculation and precipitation. *Industrial Water & Wastewater* (工业用水与废水), 2001, **32** (5): 26-28
- [15] Huang Guolin (黄国林), Zhang Chengfang (张成芳), Chen Zhongsheng (陈中胜). Aqueous ammonia-caustic potash pulping of rice straw. *Forestry Chemistry & Industry* (林产化学与工业), 2002, **22** (4): 31-36
- [16] Ma Tao (马涛). The study on mechanism and technology of processing solid fertilizers of alkaline lignin [D]. Guangzhou: South China University of Science and Technology, 1999
- [17] Tang Hongxiao (汤鸿霄), Luan Zhaokun (栾兆坤). The differences of coagulating behavior and mechanism between aluminium polychlorid and traditional coagulant. *Environmental Chemistry* (环境化学), 1997, **16** (6): 497-504
- [18] Liu Dingfu (刘定富). The effect of temperature on flocculation settlement of lignin solution. *Journal of Guizhou University of Technology* (贵州工业大学学报), 1999, **28** (3): 15-17
- [19] Huang Guolin (黄国林). Clean technology of NH<sub>4</sub>-KOH pulping on rice and wheat straw [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2003