

# 草浆黑液的处理方法与回收应用新技术

胡 杰, 邓 宇

(天津科技大学, 化工学院 天津 300222)

**摘 要:** 制浆造纸工业的废水 - 黑液是造成环境污染的重要工业污染源之一, 其大量的排放对自然环境造成了严重的污染。世界各国政府对此均十分重视。本文简要介绍了目前草浆黑液的处理方法与回收应用的新技术及一些改进工艺。

**关键词:** 废液; 治理; 造纸

中图分类号: X793 文献标识码: A

## 1 前言

造纸工业废水是迄今为止较难处理的污水, 也是一种严重的工业污染源, 据统计, 我国有 7 000 多家中小型造纸厂, 每年排放废水约 21 亿 ~ 24 亿 t, 污染物总量为 119 万 ~ 136 万 t。对环境的污染仅次于化工和冶金行业, 位居第三。

目前, 造纸方法上是以碱法为主。突出的特征为: 产生废水色度大、味臭、碱度大、有机物含量高, 俗称“黑液”, 约占造纸废水 COD 总排放的 90%。发达国家多用碱回收后再处理该废水, 在我国, 造纸多以草为原料, 废水中含有大量的二氧化硅和细小纤维, 不利于碱回收, 并且事实证明碱回收投资大, 且回收效果不理想, 不适于我国国情。因此, 探索合理可行的处理方法势在必行<sup>[1]</sup>。

## 2 黑液的处理与回收

黑液是指造纸工业制浆过程中产生的黑色废液。麦草浆黑液是麦草经过蒸煮, 然后通过洗涤、分离、提取等制浆过程产生的废液。目前我国的麦草浆生产主要以烧碱法为主。近几年我国碱法麦草浆产量超过 340 万 t, 年用碱量达 100 万 t, 有机污染物 (COD) 近 450 万 t。因此, 如何大幅度提高麦草浆碱回收率以及回收资源、削减污染

已是刻不容缓的课题。

鉴于麦草黑液对环境有极大的危害, 而且黑液中含有大量的可回收利用的碱。因此, 需要对麦草浆的黑液加以处理与回收。

### 2.1 造纸黑液的生物处理<sup>[2]</sup>

**工艺过程:** 黑液污泥 - 培养分离优势菌 - 厌氧处理 - 絮凝处理 - 好氧处理。其中, 厌氧处理的主要目的是为了废水中的难降解污染物经过生物的水解、酸化等过程, 使得污水中的大分子物质逐渐降解为小分子物质, 提高生物的生化性和后续好氧工艺降解的效果。絮凝处理的目的是使后续的处理负荷得到最大程度的降低。对于絮凝, 应设在厌氧处理之后, 原因是黑液中物质以糖类为主, 直接絮凝预处理, 多次的实验和探索, 絮凝效率非常低, 结果不令人满意。而将此工艺置于厌氧之后, 根据作者对其它废水的研究, 效果较为理想。与放在厌氧系统处理前相比, 处理效率可以提高 20% 以上。

### 2.2 用膜分离技术处理草浆黑液<sup>[3]</sup>

碱法草浆黑液在碱性条件下, 通过投加高分子复合絮凝剂<sup>[4]</sup>的物理化学作用, 将黑液中的固形物、硅及其它有害物质吸附絮凝沉淀下来, 然后通过膜作用, 利用膜的筛分、极性等机理分离黑液中可溶性木质素、纤维素及其降解物, 分离后的木质素可再利用, 碱液再采用膜分离技术进行浓缩处理, 苛化后回用于制浆。<sup>[5]</sup>

膜滤对截留木质素、 $\text{SiO}_2$ 、COD 是有效的。透过液中  $\text{SiO}_2$  的截留率均大于 60%, 木质素、COD 的截留率在 60% 左右。糖和糖醛酸占总固形物的质量

分数增加, 说明膜滤后的透过液可生化性得到改善, 易于生化处理。以截留木质素为目的, 应以混合黑液为膜滤对象效果更好。膜滤时间为 90 min 时, 木质素、 $\text{SiO}_2$ 、COD 的截留率均达最大值。这说明控制一定的操作条件, 可以达到最大的截留率。

采用膜分离技术回收处理草浆黑液, 要优化选择膜种类、膜结构、滤速、操作温度及压力等参数。在膜结构参数中, 膜孔径是影响膜通量和截留率的重要因素。在相同的操作条件下, 从  $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$  微滤膜和 50 nm 超滤膜的稳定渗透通量和主要指标截留率的比较, 从 COD、木素和硅的截留效果看, 50 nm 孔径的膜要优于  $0.8\mu\text{m}$  和  $0.2\mu\text{m}$  的膜; 膜过滤通量则是  $0.8\mu\text{m}$  和  $0.2\mu\text{m}$  的膜通量高出 50 nm 的膜通量近 3 倍, 50 nm 的超滤膜易形成凝胶层, 膜通量下降快。选择  $0.2\mu\text{m}$  或  $0.8\mu\text{m}$  的微滤膜有利于今后的工业化应用。错流过滤可以冲刷膜面沉积物, 防止污染物的不断积累, 从而改善膜的过滤性能, 优化的结果是在流体速度不低于 5.0 m/s 的错流速度下过滤黑液。通过操作压力的优化实验表明,  $0.8\mu\text{m}$  膜和  $0.2\mu\text{m}$  膜随操作压力的升高, 膜通量开始上升较快, 在 0.2 MPa 可获得高渗透通量。

### 2.3 白腐菌降解<sup>[6]</sup>

白腐菌对污染物的降解机理分为细胞内和细胞外两个过程。在细胞内过程中, 主要合成白腐菌降解有机污染物需要的一系列酶。首先是细胞内葡萄糖酶和细胞外乙二醛氧化酶, 它们在分子氧(外界曝气供给)参与下氧

化污染物并形成  $H_2O_2$  激活过氧化物酶而启动酶的催化循环,与此同时,合成重要的木质素氧化酶。

在白腐菌降解细胞外过程,木质素过氧化物酶作为一种高效催化剂参与反应,先形成高活性的酶中间体,将化学物质 RH(如多环芳烃、染料及 TNT 等)氧化成自由基,促使底物氧化。这种自由基反应是高度非特异性和无立体选择性的,使得白腐菌与降解底物之间并非酶与底物的一一对应关系,故对污染物的降解呈现广谱特性。<sup>[7]</sup>

白腐菌是自然界中可以有效降解木质素的少数菌种之一。究其原因,白腐真菌是一种分解木质素的真菌,在分解木质素时产生的木质素过氧化物酶来降解许多有机污染物,它能使木质素等大分子有机化合物转变成能被生物降解的小分子有机化合物,从而改善造纸黑液的可生化性。同时,出水进入厌氧池,通过厌氧菌的水解作用,可使大分子有机物进一步分解成小分子有机物,非溶解性有机物分解成溶解性有机物,进一步大大改善黑液的可生化性,同时去除部分 COD,降低后续处理负荷并使出水水质稳定。

因此,将白腐菌生化法与厌氧、好氧生物处理方法结合,是彻底去除难降解有机污染物的一种有益尝试。

### 3.4 电凝聚 - 空气氧化处理造纸黑液酸析木质素后的黑液<sup>[14]</sup>

电化学方法作为一种环境友好技术(environment - friendly technology)用于处理生物难降解有机废水有很好的效果。电凝聚就是在外电压作用下,金属阳极(通常选用铁或铝)于被处理的废水中氧化溶解产生的金属阳离子经水解、聚合生成一系列多核羟基水解产物而起凝聚作用,其过程和机理类似化学混凝法。电化学方法处理废水实际上是直接或间接地利用电解作用把水中污染物去除,或者把有毒物质转变为无毒物质或低毒物质。近几十年来,随着电力科学和电力工业的发展,使处理成本大大降低,电化学方法已成为一

种具有竞争实力的废水处理方法。

酸析木素后滤液的 COD<sub>Cr</sub> 仍高达 5 000 ~ 15 000 mg/L<sup>[9]</sup>,不能期望采用某些简单处理而使其达标排放。

电解过程中铁阳极溶解产生大量  $Fe^{2+}$ ,一部分  $Fe^{2+}$  被氧化生成  $Fe^{3+}$  进而形成多核羟基络合物,一部分  $Fe^{2+}$  直接形成多核羟基络合物,所有这些多核羟基络合物最终以絮状体形式沉淀析出。同时,阴极反应生成的大量氢气又产生气浮作用,以上絮凝和气浮两种作用共同完成水样中 COD<sub>Cr</sub> 的降解。而造纸黑液经酸沉析处理后 pH 值在 3 ~ 4 之间,此时铁阳极溶解产生的大量  $Fe^{2+}$  并不能完全转化为絮状体形式,这势必造成电解液中  $Fe^{2+}$  的积存。在 COD<sub>Cr</sub> 的测定<sup>[10]</sup>中应注意积存在电解液中尚未来得及转化的  $Fe^{2+}$  对 COD<sub>Cr</sub> 测定值的影响,通过鼓入空气来氧化积存的  $Fe^{2+}$  可排除其干扰,同时根据 Fenton 试剂原理<sup>[11~12]</sup>,利用活性 [O] 的氧化作用及  $Fe^{2+}$  的催化作用提高 COD 去除率。该法以廉价的空气及电解过程中产生的  $Fe^{2+}$  替代了成本较高的 Fenton 试剂等水处理剂,从而可望降低废水处理的成本<sup>[13]</sup>。

### 3.5 碱析法处理造纸黑液<sup>[15]</sup>

黑液中木质素的析出实质上是木质素在黑液中的形态转变,目前国内主要倾向于混凝气浮和酸析。前者主要靠混凝剂在水中形成的絮状体对水中溶解性有机物的吸附特性去除木质素,因此欲去除水中大量溶解性 COD,必须提供相应的氢氧化物絮体,投药量很大是一大经济问题;后者主要利用木质素在酸性介质中不溶于水的特点,人为投加酸性物质来降低 pH 值,使木质素析出再行分离。酸析的木质素较纯,但国内草浆木质素产品销路少,而且木质素以外的无机碱类造成酸损失很大,投酸费用昂贵,因此该方法尚需探讨。碱析法主要是利用碱性条件下碱析剂中高价金属阳离子与钠木质素进行反应后通过分离加以去除。由于碱析剂价格低廉,而且黑液经碱析后碱性增强有

利于碱回收,因而该工艺很有应用前景,但目前通常认为碱析剂之所以能使黑液中钠木质素析出是由于简单的置换沉淀反应所致,即黑液中存在反应:  
 $2R-ONa + Ca^{2+} (R-O)_2Ca + 2Na^+$

木质素与高价金属阳离子的螯合作用是由于木质素结构本身存在易配位基团引起的,且螯合倾向非常强烈,甚至超过它们各自与  $OH^-$  的沉淀反应。由于金属离子电子层结构不同,不同碱析剂具有不同的螯合作用,金属离子价态越高、半径越小,越易螯合。在碱析处理过程中,如果向碱性蒸煮废液中直接投加高价金属阳离子可以得到木质素螯合沉淀;如果是酸性废液则需创造碱性条件,然后再投加高价金属阳离子(如投大剂量的 CaO)才能得到较佳的处理效果。

### 3.6 酸析木素法<sup>[16]</sup>

导致黑液 COD 和色度的物质是木素衍生物,当用酸中和黑液时氢离子将取代碱木素中的钠离子,使木素成为不溶性木素(即酸析木素)沉淀,从而达到了去除污染物的目的。

实验证明采用酸析木素法处理麦草 氧碱蒸煮,无氯漂白 制浆工艺产生的黑液是可行的,絮凝剂在处理过程中所起的作用非常明显。pH 值对酸析效果影响很大,当 pH 值为 2.0 ~ 3.0 时木素沉淀量最大,沉淀效果最好;反应时间对酸析木素的效果影响相对较小,20 min 即可沉淀大部分的木素;最佳反应温度为 60 ~ 75 ,各种絮凝剂的最佳反应温度值差异较大。

经比较发现,PAC 的综合性能最佳,在投量为 140 mg/L、pH 值为 2.0 左右、反应温度为 70 、反应时间为 20 min 的条件下,对 COD 的去除率最高可达 92.7%。

### 3.7 微生物高温酸化处理

对于有机类型废水的处理,生化处理法与其他方法相比具有基建投资少、处理费用低、处理效果好和二次污染少等显著的优点。复杂的有机物经水解发酵为有机酸,可使溶液的 pH 值

下降,利用这种发酵预处理制浆造纸黑液,使其 pH 值下降适合后续的生化处理,即所谓的微生物酸化法<sup>[19]</sup>。微生物酸化是 20 世纪 80 年代兴起的新型生化处理工艺,众多的微生物能将天然的纤维素、淀粉、蛋白质、脂肪酸化,转化为小分子化合物<sup>[19]</sup>,亦能将合成高分子物质转化为易于好氧生物降解的低分子化合物<sup>[20]</sup>,从而改善废水的可生化性,为后续的厌氧好氧处理创造有利的条件<sup>[21]</sup>。微生物酸化作用是依靠一系列水分解、酶系统、微生物代谢反应互为条件、互相促进来完成的,实质是一种酶促生化反应<sup>[22]</sup>,其作用受到温度、pH 值、金属离子、有机溶剂等因素影响。通过微生物酸化,可以对 COD<sub>Cr</sub>,SS 有一定去除作用,更重要的是能使后续生物反应器运行稳定性和处理效果大为提高。

微生物酸化是在无氧或氧溶度较低的水环境中,利用水解产酸菌的水解作用与酸化作用,将高分子难降解的有机物及芳烃类有机物分解成无机物或低分子有机物,进而能降低最终出水中的污染物浓度。根据水解酸化菌的生长繁殖周期,可将其机理分为两个阶段。

第一阶段:废水中的可溶性大分子有机物和不溶性有机物水解为可溶性小分子有机物。这一阶段主要是促使有机物质增溶和缩小体积,它受到细菌释放到废水中的胞外酶的催化。不溶性有机物的主要成分是脂肪、蛋白质和多糖类,在细菌胞外酶作用下分别水解为长链脂肪酸、氨基酸和可溶性糖类。蛋白质和多糖类的水解速率通常比较快,脂肪的水解速率要慢得多,因而脂肪的水解对不溶性有机物在厌氧处理时的稳态程度起控制作

用,使水解反应成为整个厌氧反应过程的速率限制性阶段。

第二阶段:产酸和脱氢阶段。水解形成的可溶性小分子有机物被产酸细菌作为碳源和能源,最终生成短链的挥发酸。有些产酸细菌能利用挥发酸生成乙酸、氢和二氧化碳,由于产氢细菌的存在,使氢能部分从废水中跑出,导致有机物内能下降。所以,在产酸阶段,废水的 COD 值有所降低。这一阶段的反应速率很快,产酸和脱氢阶段不会成为整个厌氧反应过程的速率限制性阶段。

微生物酸化效果明显,单段酸化可使 VFA 升高 4 倍左右,两段酸化可使 VFA 提高 7 倍左右。当 VFA 达最大值时,COD 可去除 10%~20%,BOD 可去除 30%左右,但酸化停留时间需要 3~4 d 才能使 pH 值降至 9 左右;总之微生物酸化的研究是成功的,为我国众多小型制浆厂的黑液治理开辟了一条新的途径。

#### 4 结论

制浆黑液虽然作为一种严重的污染物,但其开发及利用有着重要的价值。我国在制浆黑液利用方面虽然也做了一些工作,但远远未能跟上国民经济发展的需要,绝大部分中小企业的蒸煮黑液均未予以利用,这不仅造成资源的浪费,而且也对环境造成污染。有计划地组织制浆黑液的研究工作,开拓和发展我国的环保工业,迅速赶上国际先进水平已势在必行。

#### 参考文献

[1] 林耀瑞,钟香韵.造纸污水[J].中国造纸,1990,(4):18-20.  
[2] 王宇,张建民,张青梅.造纸黑液生物处理的研究[J].西安工程科技学院学报,2003,17(1):87-90.  
[3] 黄江丽,徐农,施汉昌等.用膜分离技术处

理草浆黑液[J].化工环保,2004,(24):224-226  
[4] 马同森.复合水剂在环境工程中的应用[J].污染防治技术,1996,9(6):37-41.  
[5] 邵刚.膜法水处理技术[M].北京:冶金工业出版社,1992.  
[6] 刘淑英,朱宛华.膜技术处理碱法草浆黑液及综合利用技术.工业用水与废水[J].2003,34(1):36-38.  
[7] Barr D P, Aust S D. Mechanism white rot fungus used to degrade pollut ion [J]. Environ. Sci. Technol, 1994, 28 (2) : 78-87.  
[8] 任拥政,章北平,张晓昱等.白腐菌 2 厌氧 2 好氧工艺处理造纸黑液研究[J].华中科技大学学报(城市科学版),2004,21(1):44-46.  
[9] 王媛,谭蕾,曾祥钦,等.草浆造纸黑液酸析木质素后滤液的混凝处理[J].贵州工业大学学报,2003,32(2):24-27.  
[10] 俞英明.水分析化学[M].北京:冶金工业出版社,1993,245-248.  
[11] 张素娟,曲久辉,刘会娟,等.电絮凝催化氧化法去除染料工业废水 COD 的研究[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(3):74-76,85.  
[12] 李剑超,褚君达,丰华丽,等.中国造纸废水处理实践与研究[J].工业水处理,2002,2(1):9-13.  
[13] 雷乐成.水处理高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社,2001,89-90.  
[14] 谭蕾,汤正河,曾祥钦.电凝聚-空气氧化处理草浆造纸黑液酸析木质素后滤液 COD 的研究[J].贵州工业大学学报(自然科学版),2004,33(1):79-81.  
[15] 王三反,张国俊,薛向东,等.木质素及造纸黑液的碱析法处理机理[J].中国给水排水,2002,(6):51-53.  
[16] 张子健,高宝玉,岳钦艳,等.酸析木质素法处理氧碱蒸煮造纸黑液研究[J].中国给水排水,2005,21(3):38-40.  
[17] 俞亚明.造纸黑液的微生物酸化和两相厌氧消化处理研究.城市环境与城市生态,1989,(4):10-13.  
[18] 胡家骏.环境工程微生物学.北京:高等教育出版社,1998,48-54,136-138.  
[19] 陈新宇.水解酸化-生物接触氧化处理难降解丁苯橡胶废水的研究.给水排水,1997,(2):32-35.  
[20] 雷寝初.碱法草浆蒸煮废液的厌氧-酸析处理研究.给水排水,1992,(4):19-23.

(上接第 10 页)

我国造纸工业原料结构调整战略研究.中国造纸,2003,22(5):55.  
[2] Richard L. Ellis Kelly S Recycled vs virgin fiber characteristic : a comparison Tappi Journal, 1993,76(2):143.  
[3] Kwehn, Law, Jacquer L, etc. Effects of

recycling on papermaking properties of mechanical and hing yield pulps. Tappi Journal, 1996,79(3):167.  
[4] 詹怀宇.废纸的分类及其再生过程性质的变化,废纸回用技术讲座之一.广东造纸,1999,(1):48.

[5] 田中建,邱化玉.二次纤维的造纸特性.黑龙江造纸,2004,(3):14.  
[6] 安郁琴,刘忠等.制浆造纸助剂.北京:中国轻工业出版社,2003,145-219.  
[7] 蓝启星.纳米增强剂在造纸工业中的应用.广西轻工业,2002,(4):8-9.