

用膜分离技术处理草浆黑液

黄江丽¹,徐农²,施汉昌²,石磊²,钱易²

(1. 吉林化工学院 环境科学与工程系,吉林 吉林 132022;

2. 清华大学 环境科学与工程系环境模拟与控制国家重点实验室,北京 100084)

[摘要] 利用 0.2 μm、0.8 μm、50 nm 无机陶瓷膜对草浆造纸的稀黑液、浓黑液、混合黑液进行了膜滤研究。截留液与透过液中木质素、COD、SiO₂ 含量呈现不同的变化规律。50 nm 膜的截留效果最好,0.8 μm 膜的膜通量最大,在 0.2 MPa 压力下可获得较高的膜通量,黑液经膜滤处理后截留液更易于资源化,透过液更易于生化处理。

[关键词] 膜滤;造纸;黑液;废水处理

[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2004)07-0224-03

造纸工业排放废水量占全国工业废水排放总量的 10%,居第 3 位;COD 排放量 2487 kt/a,占总排放量的 36.5%;全国碱法生产纸浆耗碱约 1800 kt/a,回收 360 kt/a,回收率仅为 20%,大量废水排入江河,造成严重污染。Chen 及 Humphery 采用陶瓷膜处理采油废水,Soma 等人采用 0.2 μm 氧化铝膜处理印染废水取得较好结果。本研究旨在利用无机膜具有耐高温、耐酸碱和有机溶剂、耐微生物侵蚀、机械强度高、孔径分布窄等优点,针对我国造纸麦草纸浆黑液废水量大、污染严重的现状开发以膜分离为

核心技术,探索无机陶瓷膜处理草浆黑液技术参数,分析截留液、透过液中成分的变化规律,为草浆黑液资源化、开发清洁生产新工艺提供基础数据。

1 试验部分

1.1 黑液的组成

试验用黑液取自山东省安丘市某造纸厂不同工段,具有代表性。黑液的组成见表 1。黑液的温度、pH、波美数据为现场监测值,其余的指标为实验室分析值。

表 1 黑液性能指标

试样	温度/ pH	pH	波美/ Be	(总固形物)/ (g L ⁻¹)	(灰分)/ (g L ⁻¹)	(SiO ₂)/ (g L ⁻¹)	(木质素)/ (g L ⁻¹)	COD/ (mg L ⁻¹)
稀黑液	50~60	10	4~6	24.7	1.7	1.92	13.03	89625
浓黑液	60~70	11	8~10	132.8	30.9	5.49	39.22	176750
混合黑液	60~70	12	20~25	219.5	110.6	11.50	60.75	297125

注:为质量浓度法定符号。

1.2 分析方法

依照国家标准方法测定总固形物(103)、灰分(550)、SiO₂(800)、木质素、糖和糖醛酸的含量及 COD。

1.3 试验装置

膜处理装置:由清华大学环境模拟与污染控制国家重点实验室自制,为 QH-1 型管式无机微滤膜过滤装置;操作压力 0~0.5 MPa,可调;错流流速 0.5~2.7 m/s,可调;试样槽最大容积约 60 L。

无机膜:0.2 μm、0.8 μm、50 nm 管式 19 孔陶瓷微滤膜。

2 结果与分析

2.1 压力与膜通量之间的关系

考察了压力对不同膜的通量产生的影响,结果见图 1。从图 1 可以看出,当压力小时,不同膜的

[收稿日期] 2003-11-30;[修订日期] 2004-02-05

[基金项目] 国家 863 项目(2001AA64070)

[作者简介] 黄江丽(1958—),女,吉林省人,吉林化工学院环境科学与工程系副主任,副教授,主要从事废水处理技术研究。

膜通量均随压力的增大而加大,当压力大于 0.2 MPa 时,不同膜的膜通量有所减弱或下降,尤其是 50 nm 膜更明显。这说明压力大,在膜表面的污染层被压缩,直接影响了膜通量。总的趋势是: $F_{0.8\mu\text{m}} > F_{0.2\mu\text{m}} > F_{50\text{nm}}$ 。

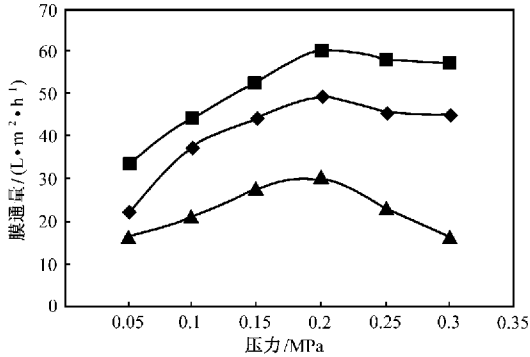


图1 压力与膜通量之间的关系

—0.2 μm 膜; —0.8 μm 膜; —50 nm 膜

2.2 透过液中主要成分的变化规律

试验采用膜通量居中的 0.2 μm 陶瓷膜,在温度为 28 ℃、压力为 0.2 MPa、流体速度不低于 5.0 m/s 的错流速度下对黑液进行处理,考察各参数随时间的变化情况

2.2.1 透过液中 SiO₂ 截留率随时间的变化规律

稀黑液中 SiO₂ 的质量分数由 1.92 g/L 平均降为 0.51 g/L,平均截留率(R)为 73.6%。浓黑液中 SiO₂ 的质量分数由 5.49 g/L 平均降为 0.70 g/L,R 为 87.2%。混合黑液中 SiO₂ 的质量分数由 11.5 g/L 平均降为 4.52 g/L,R 为 60.7%。透过液中 SiO₂ 随时间的变化趋势见图 2。

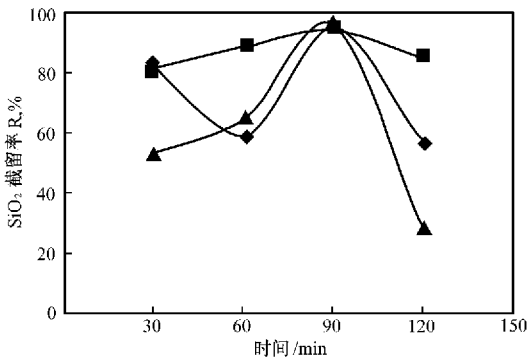


图2 SiO₂ 截留率随时间的变化

—稀黑液; —浓黑液; —混合黑液

从图 2 可以看出,微滤技术具有显著去除废液中 SiO₂ 的作用,平均截留率均大于 60%。随着试验的进行,透过液中 SiO₂ 的截留呈现一定的规律,运行 90 min 均达到最大截留率,稀黑液为 94.8%,浓黑液为 94.2%,混合黑液为 95.7%。

2.2.2 透过液中木质素截留率随时间的变化规律

稀黑液中木质素的质量浓度由 13.03 g/L 平均降为 3.58 g/L,R 为 72.5%。浓黑液中木质素的质量浓度由 39.22 g/L 平均降为 16.39 g/L,R 为 58.2%。混合黑液中木质素的质量浓度由 60.75 g/L 平均降为 24.19 g/L,R 为 60.2%。透过液中木质素随时间的变化趋势见图 3。

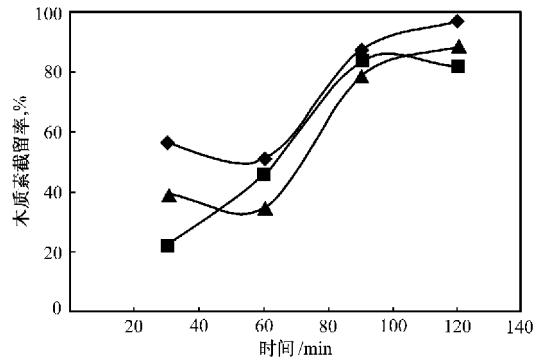


图3 木质素截留率与时间的关系

—稀黑液; —浓黑液; —混合黑液

从图 3 可以看出,微滤技术对木质素的截留随着试验的进行逐渐加大,运行 90 min 后 R 增加缓慢。透过液中木质素最大 R 分别为:稀黑液 96.7%,浓黑液 83.2%,混合黑液 88.1%。

2.2.3 透过液中 COD 截留率随时间的变化规律

稀黑液的透过液中 COD 由 8.96 g/L 平均降为 3.64 g/L,R 为 59.4%。浓黑液中 COD 由 17.7 g/L 平均降为 7.5 g/L,R 为 57.6%。混合黑液中 COD 由 29.7 g/L 平均降为 5.55 g/L,R 为 81.3%。透过液中 COD 随时间的变化趋势见图 4。

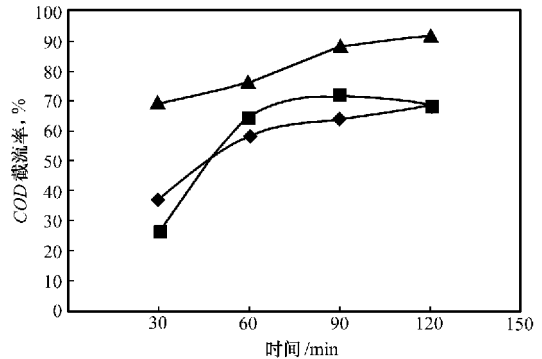


图4 COD 截留率与时间的关系

—稀黑液; —浓黑液; —混合黑液

从图 4 可以看出,微滤技术对 COD 的截留是有效的,混合黑液的 R 一直高于浓黑液和稀黑液。这与混合黑液原液的浓度高有关,同样的条件下,R 混合 > R 浓 > R 稀。透过液中 COD 最大 R 分别为:稀黑液 68.4%,浓黑液 71.5%,混合黑液

91.5 %。

2.2.4 原液与透过液糖类物质的百分含量

在温度为 28 ℃、压力为 0.2 MPa 的条件下,0.2 μm 陶瓷膜运行 2 h 后,测定透过液中各组分如表 2,计算出糖和糖醛酸的含量及占总固形物的质量分数,并与原液的情况比较,见图 5。

表 2 透过液中各组分含量

项目	(总固形物)/ (g L ⁻¹)	(灰分)/ (g L ⁻¹)	(木质素)/ (g L ⁻¹)	(糖 + 糖醛酸)/ (g L ⁻¹)
稀黑液	7.96	0.8	3.58	3.58
浓黑液	57.48	11.2	16.39	29.89
混合黑液	69.55	17.54	24.19	20.87

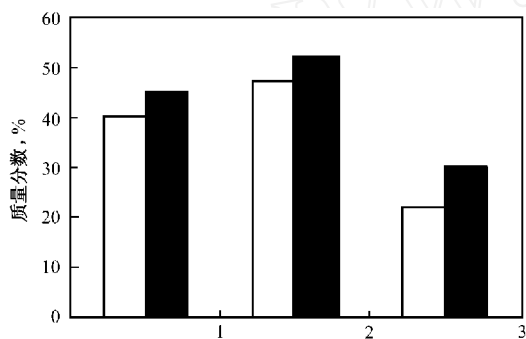


图 5 糖和糖醛酸占总固形物的质量分数
—原液: —透过液

3 结论

(1) 膜滤对截留木质素、SiO₂、COD 是有效的。透过液中 SiO₂ 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、SiO₂、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。

(2) 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 μm、0.2 μm 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 μm 和 0.2 μm 的膜;膜过滤通量则是 0.8 μm 和 0.2 μm 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 μm 或 0.8 μm 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。操作压力的优化结果表明,0.8 μm 膜和 0.2 μm 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。