



杨木 APMP 制浆废液的污染特性

左 昕, 李 群

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘 要: 高得率制浆废液具有组成比较复杂, 色度高, 化学需氧量高等特点. 采用超滤分级方法初步考察杨木 APMP 制浆废液中污染物质的相对分子质量分布, 并且采用 GC-MS 联用仪研究了废液中小分子有机污染物的组成. 结果表明: 相对分子质量较大的污染物是废液色度的主要来源, 实际应用中, 超滤技术可以有效地去除这些大分子发色物质; GC-MS 检测到废液中的小分子有机污染物主要是脂肪酸类物质, 约占检测物质的 57.13%, 树脂酸的含量很少.

关键词: 杨木; APMP; 制浆废液; 超滤; GC-MS

中图分类号: TS79 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2009)01-0044-03

Contamination Characteristics of Effluent from APMP Pulping of Poplar

ZUO Xin, LI Qun

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The high yield pulping effluent is composed of more complex, high color, high chemical oxygen demand. The molecular weight distribution of contamination of APMP pulping effluent was discussed through using ultrafiltration classification, and the composition of small-sized organic pollutants was also studied by using GC-MS. The results showed that larger molecular weight of pollutants in the effluent were the main source of color, in practical application, ultrafiltration can be an effectively method to remove these colored pollutants. The small-sized organic pollutants which detected by GC-MS were mainly contained fatty acids, accounting for about 57.13%, but only few resin acid.

Keywords: poplar; APMP; pulping effluent; ultrafiltration; GC-MS

随着速生材高得率制浆技术在中国的不断发
展, 随之而来的环境问题日益引起人们的关注. 高得率制浆废液中的污染物质主要来源于生产过程中溶出的有机化合物、残余的化学药品和流失的细小纤维. 通常, 高得率制浆过程中, 生产每吨纸浆造成的废液排放量为 20~30 m³, BOD₅ 和 COD_{Cr} 分别为 40~90 kg 和 65~210 kg, 并且废液的色度较高. 此外, 高得率制浆废液中还含有一些树脂酸、脂肪酸、酚类和邻苯二甲酸酯类等生物毒性物质^[1].

化学机械浆厂一般没有化学药品回收利用设施, 制浆和漂白过程中从木材中溶出的物质全部进入废液. 这些废液即使经过传统的“絮凝+生化”处理, 残留 COD 和色度指标仍然较高, 排放后会对环境造成

严重的影响. 因此, 高得率制浆废液的污染问题不容忽视. 研究废液的污染特性对于确立更为合理的制浆工艺和有针对性地选择污染控制技术具有重要的意义.

上世纪 90 年代, 在中国林业科学研究院的研究中, 曾对化学机械浆废液的污染特征、毒性、污染发生源和发生量进行了初步研究. 研究表明: 化学机械浆制浆过程中溶于废液的树脂酸和脂肪酸是导致废液毒性的主要根源; 低分子可溶性木质素类物质是废液 COD 的主要来源^[2-3]. 而对废液中污染物质的具体成分和含量没有进行深入的研究. 现代分析测试技术的迅速发展和广泛应用, 为检测和鉴别废水中毒性有机污染物的存在和含量提供了有力的工具. 其中, 气相

收稿日期: 2008-09-05; 修回日期: 2008-10-12

基金项目: 国家“十一五”科技支撑项目(2006BAD32B07)

作者简介: 左 昕(1983—), 女, 河北人, 硕士研究生.

色谱-质谱联用技术由于具有分离与鉴别种类繁杂化合物的独特功能,在有机污染物的检测和研究中占据着重要的地位^[4-5]。

本文基于前人的研究成果和现代分析测试技术,分别采用超滤和 GC-MS 联用仪探讨了杨木 APMP 制浆废液中污染物的相对分子质量分布和小分子有机污染物的组成,旨在为高得率制浆废液污染控制技术的研发提供必要的理论依据和数据支持。

1 实 验

1.1 废液制备

废液为实验室自制。选取速生杨木为原料,化学预浸渍工艺条件:一段 NaOH 用量 3% (与绝干原料的质量比,下同),H₂O₂ 用量 2%;二段 NaOH 用量 3%,H₂O₂ 用量 4%。其余工艺条件:Na₂SiO₃ 2%,MgSO₄ 0.1%,DTPA(二亚乙基三胺五乙酸)0.5%,浸渍温度 80℃,液比(绝干原料质量与蒸煮总液量体积之比,g:mL)1:4,保温时间 45 min。收集化学预浸渍废液,备用。

废液的污染负荷:COD_{Cr} 为 20.787 g/L,色度为 2 095 C.U.。

1.2 实验仪器

15 L 电热回转式蒸煮锅,陕西科技大学机械厂;SCM 杯式超滤器,中科院上海应用物理研究所;RE-52AA 型真空旋转蒸发仪,上海雅荣生化设备仪器有限公司;4000MS 型 GC-MS 测定仪,美国瓦里安技术有限公司;UV-1600 型分光光度计。

1.3 实验方法

1.3.1 废液的超滤

量取 50 mL 废液,采用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,除去粗大的杂质;吸取废液注入超滤杯内,将超滤杯置于磁力搅拌器上;调节压力泵到所需压力,待出液口的流出液流量正常、压力稳定时,将出液口移至另一专门接收滤出液的试管,进行收集。

1.3.2 GC-MS 分析

样品的预处理:取 50 mL 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后的废液两份,分别用 NaOH 和 H₂SO₄ 调节 pH 至 12 和 2;分别用二氯甲烷萃取 3 次,合并两种 pH 水样萃取所得的有机相,经真空旋转蒸发仪浓缩后,加入过量的重氮甲烷的乙醚溶液,进行甲酯化;充分反应后在旋转蒸发仪中浓缩,浓缩后溶于无水甲醇溶液,加入无水硫酸钠进行脱水处理;处理后样品置于样品管内,供 GC-MS 分析。

色谱条件:DB-1 毛细管色谱柱(内径 0.25 mm,长度 30 m);测试初始温度 60℃,程序升温至 280℃,保持 5 min;进样口温度 260℃;柱温 280℃;采用高纯氦气为载气,流量 1 mL/min。

质谱条件:电子轰击电压 69.9 eV,离子源温度 150℃,质谱增益 254,发射电压 1 388 V;质谱检索谱库为 NIST2002,检索物质的匹配度均在 95% 以上。

1.4 检测方法

废液 COD_{Cr} 的数值按照 GB 11914—1989《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》进行测定;色度的测定按照 CPPA 法^[7]进行。

2 结果与讨论

2.1 杨木 APMP 制浆废液中污染物质的相对分子质量分布

选用截留相对分子质量为 2 000,6 000,10 000,30 000 的超滤膜,分别对废液进行超滤,测定废液超滤前后污染负荷的变化(包括 COD_{Cr} 和色度),从而确定废液中污染物的相对分子质量分布。结果如表 1 所示。

表 1 采用超滤处理后的滤液水质
Tab.1 Quality of filtrates treated by ultrafiltration

| 超滤膜截留相对分子质量 | COD _{Cr} /(g·L ⁻¹) | 色度/C.U. |
|-------------|---|---------|
| 30 000 | 16.371 | 636 |
| 10 000 | 14.536 | 542 |
| 6 000 | 13.212 | 492 |
| 2 000 | 12.490 | 409 |
| 原液 | 20.787 | 2 095 |

由表 1 可知,超滤膜的截留相对分子质量越小,超滤效果越好,但其渗透通量会降低,致使操作时间延长^[6]。随着滤膜截留相对分子质量的减小,滤液的色度、COD_{Cr} 都呈现下降趋势。截留相对分子质量为 30 000、10 000、6 000 和 2 000 的滤膜,其色度去除率分别为 69.6%、74.1%、76.5%和 80.5%,其 COD_{Cr} 去除率分别为 21.2%、30.1%、36.4%和 39.9%。表 2 为各相对分子质量级分污染物质对废水水质的贡献率。

由表 2 可见,废液污染物中相对分子质量大于 30 000 的占废液总 COD_{Cr} 的 21.2%,占总色度的 69.6%;相对分子质量介于 10 000 到 30 000 的占废液总 COD_{Cr} 的 8.8%,占总色度的 4.5%;相对分子质量介于 6 000 到 10 000 之间的占废液总 COD_{Cr} 的 6.4%,占总色度的 2.4%;相对分子质量介于 2 000 到 6 000

之间的占废液总 COD_{Cr} 的 3.5%, 占总色度的 4.0%; 相对分子质量小于 2 000 的占废液总 COD_{Cr} 的 60.1%, 占总色度的 19.5%. 因此从污染物的发色力角度看,

COD_{Cr} 荷载色度最高的是相对分子质量大于 30 000 的级分, 即发色力最大的是大分子物质.

表 2 各相对分子质量级分污染物质对废液水质的贡献率

Tab.2 contribution of compositions with different molecular on effluent characteristics

| 各级分分布 | COD _{Cr} /(g·L ⁻¹) | COD _{Cr} 占废液总 COD _{Cr} 的比例/% | 色度/C.U. | 色度占废液总色度的比例/% |
|-----------------|---|--|---------|---------------|
| >30 000 | 4.416 | 21.24 | 1459 | 69.64 |
| 10 000 ~ 30 000 | 1.835 | 8.83 | 94 | 4.49 |
| 6 000 ~ 10 000 | 1.324 | 6.37 | 50 | 2.39 |
| 2 000 ~ 6 000 | 0.722 | 3.47 | 83 | 3.96 |
| <2 000 | 12.490 | 60.09 | 409 | 19.52 |

由表 1 和表 2 看出, 超滤适合于去除废液中的大分子发色物质, 对小分子污染物质去除效果较差, 对废液 COD_{Cr} 的去除效果不显著. 废液中高相对分子质量组分的理化特性以及生化降解性有待进一步研究; 采用截留相对分子质量为 2 000 的超滤膜处理后的废液仍然残存 19.52% 的色度, 这些小分子物质主要由木材抽出物、低分子木素降解产物等组成.

2.2 杨木 APMP 制浆废液中的有机污染物成分

采用 GC-MS 对杨木 APMP 制浆废液进行分析, 所得总离子流图如图 1 所示. 通过 GC-MS 进行了色谱峰的定性, 确定了组分的种类和分子结构, 结果列

于表 3 中.

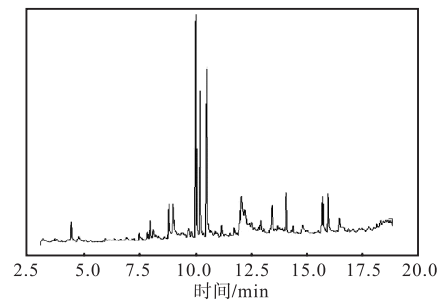


图 1 杨木 APMP 制浆废液的 GC-MS 分析总离子流图
Fig.1 GC-MS analysis of Poplar APMP effluent

表 3 GC-MS 检测的杨木 APMP 制浆废液中的有机污染物

Tab.3 Organic pollutants in Poplar APMP effluent by GC-MS analysis

| 编号 | 停留时间/min | 检出物质 | 含量/% | 相似度/% |
|----|----------|----------------------------|-------|-------|
| 1 | 4.412 | 苯甲酸甲酯 | 2.445 | 90.9 |
| 2 | 7.947 | 对甲氧基苯甲酸甲酯 | 2.710 | 97.8 |
| 3 | 8.092 | 3-苯基丙烯酸甲酯 | 1.356 | 94.5 |
| 4 | 8.211 | 癸酸甲酯 | 0.394 | 69.7 |
| 5 | 8.778 | 辛二酸二甲酯 | 4.688 | 73.1 |
| 6 | 8.974 | 对羟基苯甲酰肼 | 5.139 | 91.3 |
| 7 | 9.513 | 3,5-二叔丁苯酚 | 0.361 | 83.7 |
| 8 | 9.672 | 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸甲酯 | 0.393 | 84.2 |
| 9 | 9.804 | 10-十一烯酸甲酯 | 0.974 | 75.6 |
| 10 | 9.991 | 壬二酸二甲酯 | 33.92 | 86.8 |
| 11 | 10.180 | 异佛尔酮二异氰酸酯 | 18.93 | 76.0 |
| 12 | 11.155 | 癸二酸二甲酯 | 1.945 | 80.6 |
| 13 | 11.313 | 5-烯丙基-2,3-(亚甲二氧基)苯甲醚(肉豆蔻醚) | 0.479 | 78.2 |
| 14 | 11.709 | 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚 | 1.471 | 75.8 |
| 15 | 12.024 | 3-甲基-2-戊二酸二乙酯 | 4.976 | 62.4 |
| 16 | 12.893 | 水杨酰肼 | 1.853 | 92.7 |
| 17 | 13.407 | 邻苯二甲酸二丁酯 | 3.327 | 84.8 |
| 18 | 14.025 | 9-甲基-十四酸甲酯 | 5.432 | 80.8 |
| 19 | 15.676 | 6-十六烯酸甲酯 | 4.801 | 84.0 |
| 20 | 16.409 | 2,2-二(4-羟基)丙烷(双酚 A) | 1.922 | 91.9 |
| 21 | 17.755 | 脱氢枞酸 | 0.171 | 66.0 |

注: 检出物质均是甲酯化后的.

(下转第 78 页)