



天津科技大学学报

Journal of Tianjin University of Science & Technology

ISSN 1672-6510, CN 12-1355/N

《天津科技大学学报》网络首发论文

题目: 聚合氯化铝同步脱除麦草高得率浆废水中木质素和硅的研究
作者: 郭美涵, 孙玉茹, 齐健, 杜佩卿, 张春阳, 于孟辉
DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250106
收稿日期: 2025-07-02
网络首发日期: 2026-07-09
引用格式: 郭美涵, 孙玉茹, 齐健, 杜佩卿, 张春阳, 于孟辉. 聚合氯化铝同步脱除麦草高得率浆废水中木质素和硅的研究[J/OL]. 天津科技大学学报.
<https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20250106>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250106

聚合氯化铝同步脱除麦草高得率浆废水中 木质素和硅的研究

郭美涵¹, 孙玉茹^{1,3}, 齐健², 杜佩卿², 张春阳¹, 于孟辉¹

(1. 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457; 2. 天津港兴洋机械有限公司, 天津 300052;
3. 海南热带海洋学院, 三亚 572022)

摘要：为了降低木质素对高得率浆废水厌氧消化处理的抑制及硅对浓缩废水燃烧的阻碍，研究聚合氯化铝(PAC)絮凝脱除实验室制备的麦草高得率浆废水中木质素及硅的工艺，并进一步对比分析了絮凝处理后废水的处理途径。结果表明，在研究范围内废水中浊度去除率与木质素和硅的去除率均呈现高度线性相关性。基于PAC在废水中的絮凝机理确定了优选PAC絮凝处理工艺。在此优选工艺下，废水中可生化性、甲烷生产速率及甲烷得率分别提升了66.7%、77.63%和36.46%。将废水浓缩至固含量为20%，废水黏度下降了79.40%。经过优选PAC絮凝处理后，废水蒸发浓缩后所得固形物的燃烧热为1.8 MJ/kg，絮体燃烧热为2.2 MJ/kg。

关键词：聚合氯化铝；麦草高得率浆；木质素；硅；絮凝机理；厌氧消化；燃烧热

中图分类号：TS743

文献标志码：A

文章编号：1672-6510 (2026)00-0000-00

Study on the Procedure for the Simultaneous Removal of Silicon and Lignin from High-Yield Pulp Wastewater from Wheat Straw Using Polyaluminum Chloride

GUO Meihan¹, SUN Yuru^{1,3}, QI Jian², DU Peiqing², ZHANG Chunyang¹, YU Menghui¹

(1. College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Port Xingyang Machinery Company Limited, Tianjin 300052, China; 3. Hainan Tropical Ocean University, Sanya 572022, China)

Abstract: In this study, polyaluminum chloride (PAC) coagulation was studied for its ability to remove lignin and silicon from laboratory-prepared wheat straw high-yield pulp wastewater in order to reduce the inhibitory effect of lignin on anaerobic digestion treatment of high-yield pulp wastewater and to overcome the obstacle of silicon on the combustion of concentrated wastewater. After coagulation treatment, the wastewater's treatment paths were compared in the following analysis. The results show a robust linear correlation between turbidity removal and the removal of silicon and lignin in wastewater. The optimal PAC coagulation treatment procedure was established according to the coagulation mechanism of PAC in wastewater. This recommended process increased the wastewater's biodegradability, methane production rate, and methane yield by 66.7%, 77.63%, and 36.46%, respectively. Upon concentrating the wastewater to a solid concentration of 20%, its viscosity decreased by 79.40%. Following the optimization of PAC coagulation treatment, the combustion heat of solids obtained from the evaporative and subsequent incineration of wastewater is 1.8 MJ/kg, while that of flocs is 2.2 MJ/kg.

Key words: polyaluminum chloride; wheat straw high-yield pulp; lignin; silicon; coagulation mechanism; anaerobic digestion; combustion heat

收稿日期：2025-07-02；修回日期：2025-02-06

基金项目：天津市自然科学基金项目(16JCZDJC39700)

作者简介：郭美涵(2001—)，女，山东烟台人，硕士研究生；通信作者：于孟辉，讲师，yumenghui@tust.edu.cn



我国对林业资源开展管控并全面禁止固体废物进口,致使国内造纸纤维原料出现供应缺口^[1]。作为传统农业生产大国,我国的农业秸秆资源具备十分丰厚的储量,且高得率制浆工艺对农业秸秆原料具有良好适配性,拥有纸浆得率高、制浆成本低等核心特点^[2]。农业秸秆高得率制浆工艺的持续改进与完善,不仅对推动我国秸秆资源向高附加值方向转化利用至关重要,同时也能有效缓解造纸行业面临的纤维原料供应紧张问题,具备显著的现实意义^[3]。高得率制浆工艺是先对原料进行物理和化学预处理软化,然后纤维分离,再到成浆,都是依靠磨制机械盘磨实现的^[3]。在秸秆制浆环节中,碱法预处理是针对非木材原料最为常用的高得率预处理手段^[4]。秸秆中的部分半纤维素和少量纤维素经碱法预处理工艺处理后,可降解为单糖和低聚糖,且该类产物会溶解至预处理生成的高得率浆废水中^[5]。与此同时,大分子木质素在碱法预处理过程中发生降解,生成小分子木质素并溶解于高得率浆废水中^[5]。高得率浆废水中富含糖类化合物,经厌氧消化处理可转化生成甲烷,进而为生产厂区供给能源^[6]。然而,废水中的溶解性木质素会破坏发酵微生物的细胞膜结构,造成细胞膜破裂,从而抑制微生物的生长和代谢^[7]。已有大量研究^[5, 8-9]证实,脱除木质素可以有效提升高得率浆废水的厌氧消化性能。将高得率浆废水浓缩后燃烧,使废水中的有机物氧化分解后产生热能,可为制浆造纸车间提供能源^[6]。然而,非木材碱法预处理后生成的高得率浆废水中硅含量较高,且主要以硅酸盐及聚硅酸盐形式存在^[10],这些含硅化合物赋予废水较高的黏度且阻碍废水在管路中的输送,造成蒸发器和输送管路结垢,进而降低传热效率^[11-12]。

研究^[13]表明,在高得率浆废水中,木质素和硅两类物质均以胶体形式作为主要存在状态。当前用于脱除液体中胶体物质的方法主要有絮凝法^[14]、沉淀法^[15]、气浮法^[16]、膜分离法^[17]等。在上述各类处理手段中,絮凝法凭借操作便捷、胶体脱除效率优异、处理成本低廉等特点,成为现阶段废水预处理环节的主流应用技术^[18]。当前针对絮凝工艺脱除废水胶体物质的研究,多聚焦于单一胶体组分的去除,而关于絮凝法同步脱除多种胶体物质的相关探索仍较为匮乏。聚合氯化铝(PAC)是废水处理过程中常用的絮凝剂,将其加入废水后首先生成水解产物,借助电荷中和、网捕卷扫等作用机理,实现废水中胶

体物质的絮凝分离与脱除^[19]。PAC 絮凝可同时脱除高得率浆废水中的木质素及硅,而现有研究对絮凝处理后高得率浆废水利用途径研究较少。基于此,本文首先开展了 PAC 絮凝工艺对麦草高得率浆废水中木质素和硅同步脱除效果的研究,并在此基础上解析了 PAC 絮凝脱除二者的反应机理,以期对麦草高得率浆废水的 PAC 絮凝处理工艺优化升级提供理论依据与数据支撑。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

实验所用麦草产自内蒙古赤峰市,使用前将麦草切成 3~5 cm 小段后密封保存于塑料袋内。厌氧消化使用的厌氧颗粒污泥采购于河北某柠檬酸生产工厂的污水处理车间。盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)分析纯,天津市江天化工技术股份有限公司;非离子型聚丙烯酰胺(PAM,相对分子质量 1200 万)、PAC(Al_2O_3 质量分数 29.1%),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸(Ferron)试剂、乙酸钠、盐酸羟胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 麦草高得率浆废水的制备

依据山东省某制浆造纸企业的麦草高得率制浆工艺参数及操作流程,在实验室模拟环境中实施麦草高得率浆废水的制备实验。将 1 kg 麦草置于 KRK2615 型旋转蒸煮锅(日本 Kumagai Riki Kogyo 公司)中,按照固液质量比 1:5 加入 NaOH 溶液(NaOH 添加量为麦草质量的 4%),密封后在 90 °C 条件下恒温反应 60 min。待制浆反应结束后,使用 350 目浆袋对体系中的浆料实施过滤,过滤得到的固相组分用于后续抄纸实验,液相滤液则作为本实验的麦草高得率浆废水样品,其核心水质参数为:固含量 4.2%,pH 10.3,浊度 2100 NTU,化学需氧量(COD)32 g/L,五日生化需氧量(BOD_5) 10.8 g/L,木质素质量浓度 12.28 g/L,硅质量浓度 4.56 g/L,单糖质量浓度 4.23 g/L,寡聚糖质量浓度 1.92 g/L。

1.3 絮凝实验

取 100 mL 麦草高得率浆废水移入 250 mL 烧杯中,将该烧杯置于磁力搅拌器的工作位,先设定 200 r/min 的搅拌转速启动搅拌,随后向体系中加入 PAC 絮凝剂并保持搅拌 1 min,最后滴加 HCl 或 NaOH 溶液,将体系 pH 调节至实验预定值。为了

加速絮凝反应进程,所有反应体系在加入 PAC 后均加入 0.2 g/L PAM 作为助凝剂并在 200 r/min 转速下快速搅拌 3 min。快速搅拌结束后,将转速降至 50 r/min 并持续搅拌 15 min,搅拌结束后将烧杯从磁力搅拌器上取下并静置 120 min。待样品完成静置后,使用移液管于液面下 2 cm 位置移取上清液试样,之后分别对上清液的浊度、木质素和硅的质量浓度开展定量测定,同步检测样品体系中颗粒的粒径参数。用 0.22 μm 滤膜过滤水样,所得滤液用于分析废水中单糖及寡聚糖的质量浓度。各实验组均设置 3 份平行试样,实验所得结果均取算术平均值。

1.4 絮凝剂性质分析

1.4.1 PAC 中 Al_2O_3 含量分析

按照 GB/T 22627—2022《水处理剂 聚合氯化铝》中国的要求,测定 PAC 中 Al_2O_3 的质量分数。

1.4.2 Al-Ferron 逐时络合比色法测定 PAC 中铝聚合物的形态

根据文献^[10]报道的方法对 PAC 在溶液中的聚合形态进行分析。用 w_{Ala} 表示溶液中铝单核羟基配合物离子的物质的量分数,以 w_{Alb} 表示溶液中铝多核羟基配合物离子的物质的量分数,用 w_{Alc} 表征大分子 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体的物质的量分数。

1.5 废水沼气发酵潜力分析

采用 Bioprocess 型沼气潜力分析仪(瑞典碧普公司)对废水的沼气发酵潜力(BMP)进行分析。在进行厌氧发酵相关分析实验时,量取一定体积的麦草高得率浆废水置于 500 mL 厌氧发酵瓶中,按照 0.2 g/g 的比例(以废水 COD 含量计)向发酵瓶内接种活性污泥。然后补加去离子水及 5 g/L NaHCO_3 溶液使体系的总体积及碱度分别达到 450 mL 和 2700 mg/L。先向发酵瓶内通入氮气以驱尽瓶内空气,完成密封操作后,将该发酵瓶置于 37 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴体系中开展中温发酵反应。通过排液集气法记录每日甲烷产量,在排液过程中用 2 mol/L NaOH 溶液吸收 CO_2 、 H_2S 等酸性气体。每组实验设置 2 个平行样品,结果取平均值。实验以甲烷产量(用每克 COD 产生的甲烷体积进行表示, mL/g)作为评价指标,通过式(1) (Gompertz 方程)对厌氧消化的动力学过程进行拟合^[20]。

$$y_t = y_m \times \exp \left[-\exp \left(1 - \frac{K \times e \times t}{y_m} \right) \right] \quad (1)$$

式中: y_t 表示 t 时间甲烷产量, mL/g; y_m 表示每克废水 COD 中的最大甲烷产量, mL/g; K 表示甲烷最大产气速率, mL/(g d); e 是自然常数,本研究取值为

2.718; t 表示发酵时间, d。

1.6 废水水质分析

1.6.1 化学需氧量和升华需氧量的测定

参照 HJ 828—2017《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》,并参照文献^[21]报道的方法测定化学需氧量,每组实验设置 2 个平行样品,测定结果取平均值。

参照 GB 8978—1996《污水综合排放标准》测定水样的 BOD_5 值,各实验组均设置 2 份平行试样,实验结果取平均值。

1.6.2 浊度测定

用移液管吸取废水液面下方 2 cm 处的液体,用 TL2300 型浊度分析仪(美国 HACH 公司)进行定量分析,在开展检测分析前,需使用去离子水对仪器进行标定。所有实验分组均配备 2 份平行样本,所得数据取平均值。

1.6.3 木质素含量、硅含量、糖含量的测定

依据文献^[22]及 GB/T 2677.8—1994《造纸原料酸不溶木素含量的测定》规定的测试流程分别对废水中酸溶木质素(ASL)及酸不溶木质素(AIL)的质量浓度开展定量分析。并用总木质素(TL)质量浓度反映水体木质素含量。

$$\rho_{\text{TL}} = \rho_{\text{ASL}} + \rho_{\text{AIL}} \quad (2)$$

式中: ρ_{ASL} 、 ρ_{AIL} 和 ρ_{TL} 分别为麦草高得率浆废水中酸溶木质素、酸不溶木质素及总木质素的质量浓度, g/L。

依据 GB/T 12149—2017《工业循环冷却水和锅炉用水中硅的测定》规定的方法并参考文献^[23-24]报道的方法对废水中硅的含量进行定量检测,每组实验设置 2 个平行样品,测定结果取平均值。

依据文献^[25]报道的方法,采用带有 Rio-10A 型示差折光检测器的 Agilent1200 型高效液相色谱仪(美国安捷伦公司)对废水样品中的葡萄糖、木糖及阿拉伯糖组分开展浓度定量分析,总己糖与总戊糖含量采用美国国家可再生能源实验室(NREL)提出的两步酸解法完成检测^[26]。样品检测前,采用 0.22 μm 微孔滤膜对水样完成过滤处理,色谱条件如下:柱温 45 $^{\circ}\text{C}$,流动相为 5 mmol/L H_2SO_4 溶液,流量 0.6 mL/min,进样量 10 μL 。通过式(3)和式(4)计算废水中的葡聚糖及戊聚糖质量浓度。

$$\rho_{\text{glucan}} = 0.90 \times (\rho_{\text{t6}} - \rho_{\text{glc}}) \quad (3)$$

$$\rho_{\text{pento}} = 0.88 \times (\rho_{\text{t5}} - \rho_{\text{xyt}} - \rho_{\text{ara}}) \quad (4)$$

式中: ρ_{glucan} 、 ρ_{pento} 、 ρ_{t6} 、 ρ_{t5} 、 ρ_{glc} 、 ρ_{xyt} 、 ρ_{ara} 分别

为水样中葡聚糖、戊聚糖、总己糖、总戊糖、葡萄糖、木糖及阿拉伯糖的质量浓度, g/L; 0.90 为葡萄糖向葡聚糖的转化系数; 0.88 为戊糖向戊聚糖的转化系数。

1.7 物理性质测定

1.7.1 粒径及 Zeta 电位的测定

利用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪, 对水样中胶体颗粒的粒径分布特征与 Zeta 电位值进行检测; 测定前先将废水试样稀释 50 倍, 分析阶段依次将溶剂、纳米粒子的折射率参数调至 1.33 和 1.59。

1.7.2 黏度分析

参照 GB/T 2794—2022《胶黏剂黏度的测定》, 利用旋转黏度计测定水样的黏度, 各实验组均设置 3 份平行试样, 实验结果取平均值。

1.8 燃烧热分析

根据文献^[25]报道的方法, 采用 TF-3000 型氧弹量热仪(凯煜祥瑞科技有限公司), 测定废水浓缩至绝干后所得产物(简称废水绝干物)与絮体的热值。各实

验组均设置 2 份平行试样, 实验结果取平均值。

1.9 统计分析

采用 Origin 2019 对方差显著性进行分析, $P < 0.05$ 表明结果差异性显著。

2 结果与讨论

2.1 PAC 絮凝工艺对木质素和硅脱除的影响

麦草高得率浆废水中的木质素和硅组分主要以胶体形式存在, 絮凝法对该类胶体的脱除效果, 核心取决于絮凝剂的投加量与废水的 pH 这两个关键参数^[27-28]。实验通过控制单一变量开展研究: 在 PAC 投加量恒定为 2 g/L 的条件下, 将絮凝终端 pH 调节至 5.0~10.0; 在体系 pH 固定为 7.0 的条件下, 将 PAC 投加量调控在 0.25~4.0 g/L 范围。系统考察上述工艺参数对废水中浊度、木质素及硅组分去除效率的作用规律, 结果如图 1 所示。

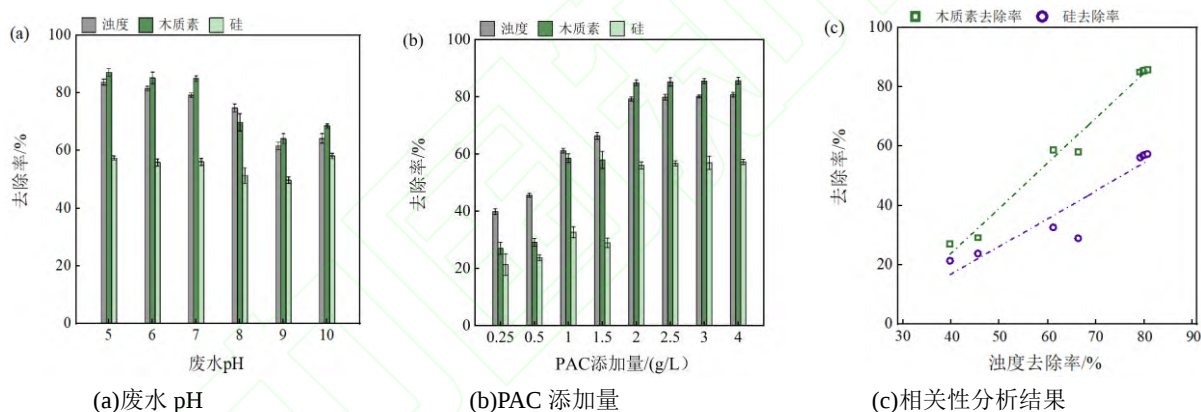


图 1 PAC 絮凝工艺对废水中浊度、木质素及硅去除的影响及相关性分析

Fig. 1 Effect of PAC flocculation process on turbidity, lignin and silicon removal in wastewater, and correlation analysis

由图 1 (a)可知, 废水浊度、木质素及硅的去除率均随废水终端 pH 增大呈现先下降而后上升的趋势。当终端 pH 由 5.0 升高至 9.0 时, 废水中木质素和硅的去除率分别由 87.1%和 57.3%下降至 64.2%及 52.1%, 浊度去除率则由 83.7%下降至 62.1%。提高废水 pH 导致木质素及硅等胶体中的亲水基团发生脱质子反应, 增大了木质素及硅等胶体与 PAC 水解产物间的静电斥力^[19], 致使木质素、硅的脱除率及废水浊度去除率均随废水终端 pH 的升高而降低。当废水 pH 进一步升高至 10.0 时, 木质素、硅及浊度去除率分别提高至 68.5%和 58.0%, 浊度去除率提高至 64.1%。这可能的原因是, 当废水 pH 升高至 10.0

时, 静电斥力持续增大造成部分吸附于大分子颗粒表面的小分子胶体物质发生脱附, 使部分木质素及硅大分子颗粒发生沉降, 进而造成木质素、硅及浊度去除率均出现小幅上升^[13]。图 1 (a)结果同时表明, 在 pH 5.0~7.0 范围内, 废水终端 pH 对木质素及硅等胶体的去除效率影响较小。经絮凝处理后的废水, 其后续处理工艺在 pH 7.0 条件下开展, 因此选取 pH 7.0 作为后续相关研究的基础条件。

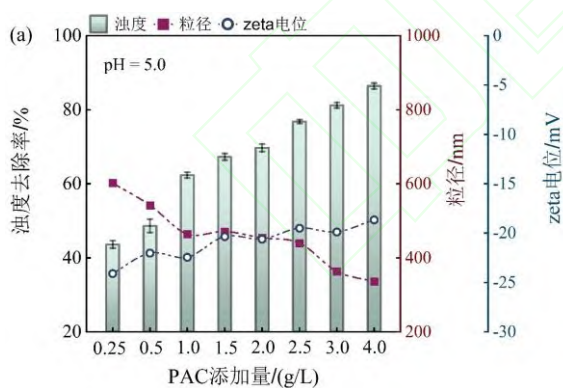
由图 1 (b)可知, PAC 添加量由 0.25 g/L 增大至 2.0 g/L, 废水中木质素及硅的去除率分别由 25.2%和 21.7%显著提升至 84.9%($P < 0.05$)和 56.0%($P < 0.05$), 浊度去除率则由 39.8%显著提升至 79.2%($P <$

0.05)。当 PAC 添加量由 2.0 g/L 进一步增大至 4.0 g/L 时, 废水中木质素、硅及浊度去除率均不再出现明显提升。已有研究^[5]证实, 增大 PAC 添加量后, 提高了絮凝剂在废水中与木质素、硅等胶体接触的概率, 进而显著提高了废水中木质素、硅等胶体类物质的脱除效率。在 PAC 添加量大于 2 g/L 时, 大部分能与 PAC 水解产物结合的木质素及硅等胶体已被脱除, 此时由 PAC 水解产物引入的浊度与胶体脱除后下降的浊度达到平衡^[5], 最终导致木质素、硅两类物质及体系浊度的脱除效率, 均不会随 PAC 投加量的进一步增加而呈现持续上升的趋势。基于上述实验结果, 确定的 PAC 絮凝优选工艺参数为 PAC 投加量 2 g/L、废水终端 pH 7.0。在该优选工艺条件下, 废水中浊度、木质素与硅的脱除率分别达到 79.2%、84.9% 和 56.0%。

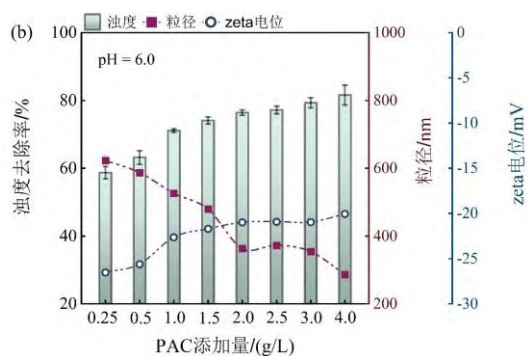
由图 1(c) 可知, 在本研究设定的参数范围内, 废水中浊度脱除率与木质素、硅的脱除率均呈现良好的线性相关性, 其对应的 R^2 分别达到 0.98 和 0.88。

2.2 不同终端 pH 下 PAC 剂量对废水中浊度去除、胶体粒径及 Zeta 电位的影响

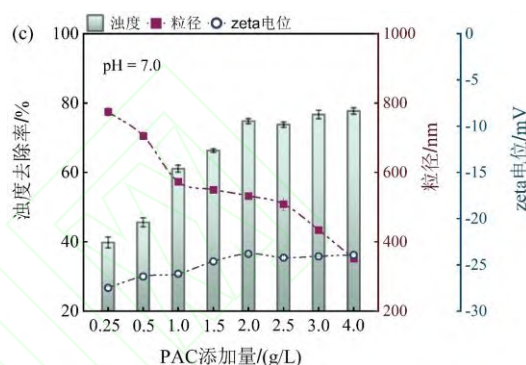
为探究聚合氯化铝(PAC)在麦草高得率浆废水体系中的絮凝反应机理, 在 PAC 投加量 0.25~4.0 g/L、pH 5.0~10.0 的范围内, 系统考察了絮凝工艺参数对废水浊度、颗粒粒径及 Zeta 电位的影响规律, 相关实验结果如图 2 所示。



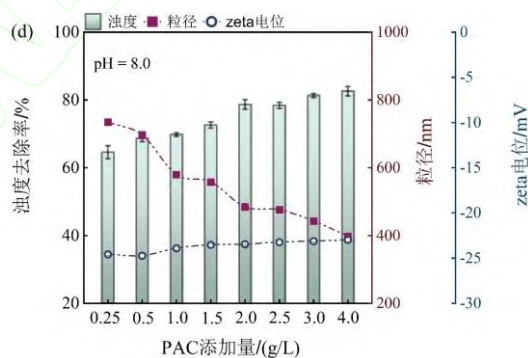
(a) pH 5.0



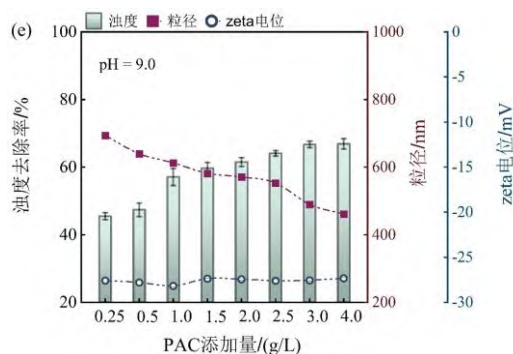
(b) pH 6.0



(c) pH 7.0



(d) pH 8.0



(e) pH 9.0

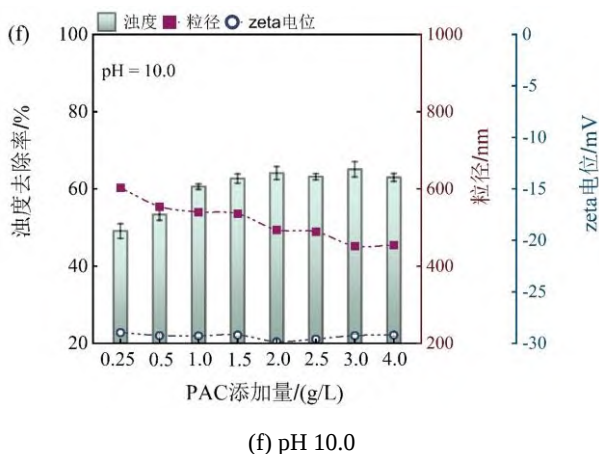


图 2 PAC 絮凝工艺对废水中浊度去除率、Zeta 电位及粒径变化的影响

Fig. 2 Effect of the PAC coagulation process on turbidity removal, Zeta potential and particle size changes in wastewater

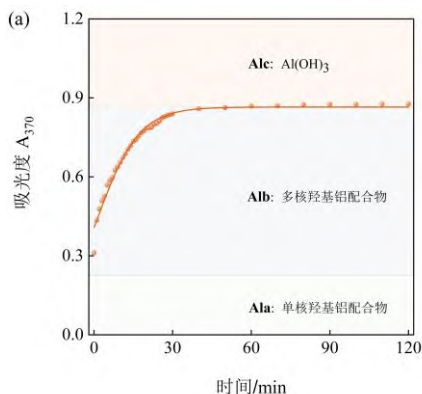
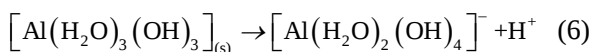
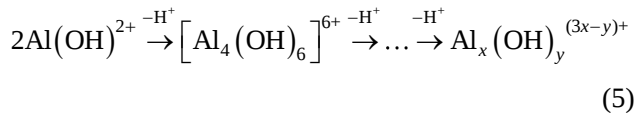
如图 2 (a)和(b)所示,在废水终端 pH 分别为 5.0 和 6.0 以及 PAC 添加量 0.25~4.0 g/L 范围内,增大 PAC 用量导致浊度去除率及 Zeta 电位逐渐上升,同时造成废水中胶粒尺寸下降。为解析 PAC 在废水中的絮凝反应机理,本研究先对其在溶液中的水解产物形态开展定量分析,并在此基础上,同步探究絮凝工艺对 PAC 水解产物形貌的影响规律,相关实验结果如图 3 所示。在 pH 5.0~6.0 以及 PAC 添加量 0.25~4.0 g/L 范围内,增大 PAC 添加量将导致铝单核羟基配合物(如 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$)向铝多核羟基配合物(如 $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$)转化。上述转化将增大铝盐水解产物的聚合度(w_{Alc} 上升)及表面正电荷含量(Zeta 电位上升),促进 PAC 借助电中和反应与表面带负电的木质素及硅胶粒发生结合,后续完成絮凝脱除过程。Wei 等^[19]以 PAC 作为絮凝剂,在 pH 6.0 及 PAC 添加量 0~140 mg/L 范围内研究 PAC 在高岭土模拟废水中的反应机理。结果表明, PAC 在研究范围内与高岭土胶体的反应依次经历了电中和、胶体再稳定及卷扫反应等过程^[19]。在本研究涉及的 PAC 絮凝条件下(废水 pH 5.0~6.0、PAC 添加量 0.25~4.0 g/L),浊度去除率随 PAC 添加量增大而持续上升,说明絮凝过程中未出现胶体再稳定现象。出现该现象的原因,可能是本文以通过模拟实际生产工艺所制备的麦草高得率浆废水为研究对象,浊度(2100 NTU)远高于 Wei 等报道的使用模拟废水的浊度(浊度 68 NTU)^[19]。在高浊度废水中,絮凝剂吸附胶体颗粒后通过网捕卷扫机制与胶体颗粒一同沉淀,因此导致研究范围内(废水 pH 5.0~6.0 及 PAC 添加量 0.25~4.0

g/L) Zeta 电位未随 PAC 添加量增大而出现明显提升^[29]。

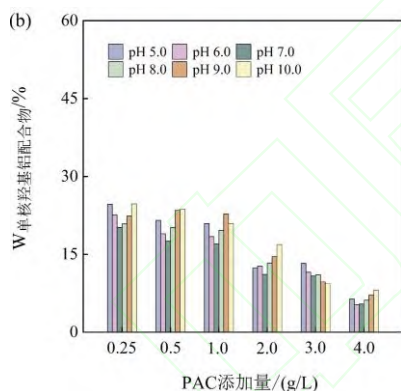
如图 2 (c)和(d)所示,在 pH 7.0~8.0 及 PAC 添加量 0.25~2.0 g/L 范围内增大 PAC 添加量后,废水中浊度去除率及 Zeta 电位整体呈现上升趋势,而废水中胶体颗粒的粒径则逐渐下降。当 PAC 投加量超出 2.0 g/L 后,继续提升 PAC 的投加量,废水的浊度脱除率及 Zeta 电位均未出现明显改变,但其胶体颗粒的粒径却呈现出持续下降的变化趋势。这表明在废水终端 pH 为 7.0 和 8.0 条件下,当 PAC 添加量超过 2.0 g/L 时,絮凝体系中铝单核羟基配合物离子及铝多核羟基配合物离子相对含量均出现下降,而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体相对含量则明显上升。生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体主要通过卷扫机制将裹挟木质素及硅等胶体从水解液中絮凝脱除,从而降低废水中胶粒尺寸^[30]。当 PAC 投加量超过 2.0 g/L 时,由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体颗粒引入的浊度,与通过絮凝脱除木质素、硅等胶体所降低的浊度之间达到动态平衡^[30],同时引入废水的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体未改变体系 Zeta 电位,因此造成 PAC 添加量超过 2.0 g/L 后浊度去除率及水样中 Zeta 电位均未发生明显变化。

如图 2 (e)和(f)所示,在 pH 9.0~10.0 及 PAC 添加量 0.25~4.0 g/L 范围内,随 PAC 投加量的逐步增大,废水中的浊度脱除率表现出缓慢上升的特征,其胶体颗粒的粒径亦呈逐渐下降的趋势,而溶液的 Zeta 电位未出现显著改变。这表明 PAC 水解产物在 pH 9.0 和 10.0 的絮凝体系中均主要以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体为主,说明 PAC 在 pH 9.0 和 10.0 的废水中主要通过卷扫机理脱除木质素及硅等胶体^[30],这一结果也与 Wei 等^[19]的研究结论保持一致。不同絮凝条件下铝离子的聚合形态如图 3 所示。图 3 (b)和(d)结果同时表明,在 pH 9.0 和 10.0 的废水中增大 PAC 添加量将降低絮凝体系中单核羟基铝配合物的含量,同时提升体系中的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 含量。在 pH 9.0 和 10.0 的废水中提高 PAC 添加量将显著提升废水中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体的相对含量(式(5)),这也导致 PAC 投加量达到 2.0 g/L 后,废水中的浊度去除率不再随 PAC 投加量的增加发生显著变化。图 3 (d)结果表明, PAC 投加量保持一致时,絮凝体系内 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体(Al_c)的相对含量随废水最终 pH 升高,呈现先升高后降低的变化规律。出现上述现象是由于在碱性溶液中部分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体发生脱质子反应后溶解于液相中(式(6)),增大了胶体颗粒间电荷斥力。上述结果导致在相同的 PAC 添加量条件下 pH 9.0~10.0 废水中胶体

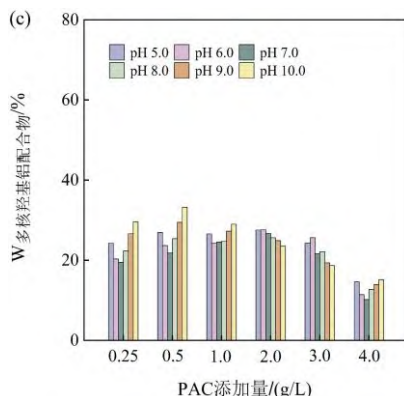
颗粒的粒径大于其在废水 pH 5.0~8.0 中的相应结果。此外, pH 增大后增加了废水中胶体间的静电斥力, 造成废水中 Zeta 电位下降, 同时造成相同 PAC 添加量下在 pH 9.0~10.0 的废水中浊度去除率总体低于 pH 5.0~8.0 时的结果。



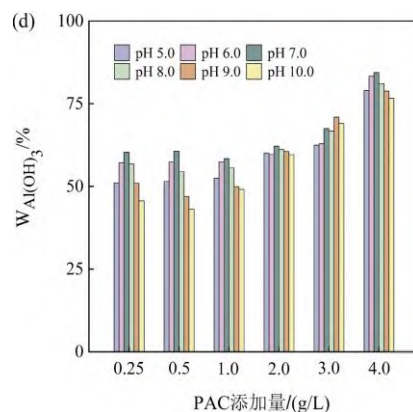
(a) Al-Ferron 逐时络合比色法曲线
(PAC 添加量 2.0 g/L, pH = 5.0)



(b) 不同条件下的 Ala 聚合形态相对含量



(c) 不同条件下的 Alb 聚合形态相对含量



(d) 不同条件下的 Alb 聚合形态相对含量

图 3 不同絮凝条件下铝离子的聚合形态

Fig. 3 Polymerization form of aluminum ions under different flocculation conditions

2.3 PAC 絮凝处理对废水后续处理路径的影响

2.3.1 PAC 絮凝处理对废水蒸发燃烧的影响

实际生产过程中, 进入蒸发单元的废水要求固含量达到 20%^[31]。因此将经 PAC 絮凝处理的废水浓缩至该固含量, 考察絮凝预处理对浓缩废水黏度的影响。在此基础上, 将固含量 20%的浓缩废水进一步浓缩成绝干物(简称废水绝干物), 分析废水绝干物及生成絮体的燃烧热, 考察 PAC 絮凝对废水燃烧热的影响, 将未经 PAC 絮凝处理的废水设为空白对照组, 其对应的检测结果见表 1。

由表 1 数据可知, 经 PAC 絮凝处理后, 浓缩废水的黏度降至 4.3 mPa s, 相较于对照组(20.9 mPa s)显著降低 79.4%($P < 0.05$)。PAC 絮凝可高效脱除废水中的硅组分, 是浓缩废水黏度大幅下降的主要原因, 该作用可有效减少浓缩废水在输送管道及蒸发器内的结垢风险^[11-12]。进一步研究 PAC 絮凝处理对废水绝干物燃烧热的影响。由表 1 中燃烧热数据可知, 经过优选 PAC 絮凝工艺处理后, 废水绝干物的燃烧热为 1.8 MJ/kg, 相较于对照组的 2.6 MJ/kg, 该指标下降 30.8%, 且此差异具有统计学意义($P < 0.05$)。需要说明的是, 经过优选 PAC 絮凝工艺处理后, 生成的绝干絮体燃烧热值达到 2.2 MJ/kg, 这是由于 PAC 絮凝过程中脱除了部分木质素-碳水化合物复合体(LCC), 降低絮凝后废水中的有机物含量^[32]。部分木质素与碳水化合物形成木质素-碳水化合物复合体^[5], 导致经过优选 PAC 絮凝处理后部分寡聚糖被脱除。

表 1 PAC 絮凝处理对废水水质及燃烧热的影响

Tab. 1 Effect of PAC coagulation on wastewater characteristics and combustion heat of dry matter obtained after wastewater concentration

组别	浓缩废水黏度/(mPa s)	废水固形物燃烧热/(MJ/kg)	絮体燃烧热/(MJ/kg)	COD/(g/L)	质量浓度/(g/L)			
					单糖	寡聚糖	木质素	硅
对照组	20.9	2.6	—	32	4.2	1.9	12.3	4.6
PAC 絮凝	4.3	1.8	2.2	19	4.0	1.4	1.9	2.0

注：浓缩废水中固含量为 20%。

2.3.2 PAC 絮凝处理对废水厌氧消化的影响

为考察 PAC 絮凝预处理对废水厌氧消化性能的作用效果,采用经工艺优选的 PAC 絮凝体系处理

废水,接种厌氧污泥后开展为期 20 d 的沼气发酵实验,并以未施加 PAC 絮凝处理的原废水作为空白对照,结果如图 4 及表 2 所示。

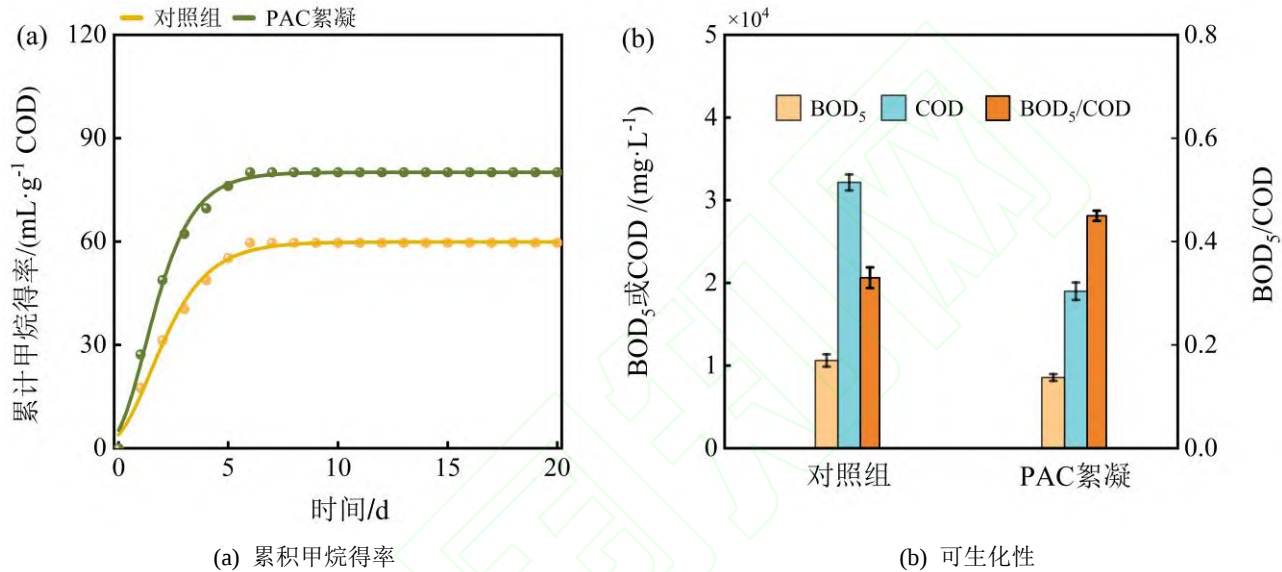


图 4 PAC 絮凝处理对废水厌氧消化性能的影响

Fig. 4 Effect of PAC coagulation on the anaerobic digestion performance of wastewater

表 2 改性 Gompertz 模型拟合产甲烷动力学模型参数

Tab. 2 Model parameters of biomethane production simulated by the modified Gompertz model

组别	y_m /(mL/g)		K /(mL/(d g))	R^2
	实际值	预测值		
对照组	58.7	58.9	15.2	0.99
PAC 絮凝组	80.1	80.1	27.0	0.99

由图 4(a) 可知,经优选 PAC 絮凝工艺预处理的废水,经 20 d 厌氧消化后累积甲烷得率达 80.1 mL/g,较对照组 (58.7 mL/g) 显著提升 36.5%($P<0.05$)。采用 Gompertz 模型对废水的产甲烷数据进行拟合,拟合所得决定系数 R^2 均达 0.99,表明该模型可有效拟合废水的厌氧消化过程。在优选 PAC 絮凝工艺处理后的废水中甲烷最大产气速率 (K) 达到 27.0 mL/(d g),与对照组相比 (15.2 mL/(d g))

提升了 77.6%($P<0.05$)。上述结果表明, PAC 絮凝处理可显著提升麦草高得率浆废水的产甲烷速率。由文献[32]可知:可依据废水的 BOD_5/COD 比值,对水体的可生化降解性能进行定量评价。由图 4(b) 可知,经过优选 PAC 絮凝工艺处理后,麦草高得率浆废水的 BOD_5/COD 达到 0.5,与对照组结果 ($BOD_5/COD=0.3$) 相比显著提升了 66.7%($P<0.05$)。这表明, PAC 絮凝处理可以脱除麦草高得率浆废水中的木质素,提升了废水的可生化降解性能,进而显著提升了废水的厌氧消化性能。

3 结 论

(1) 控制 PAC 投加量在 0.25~4.0 g/L、废水最终 pH 为 5.0~10.0 区间,探究 PAC 絮凝工艺对水体中木质素与硅元素脱除效果的影响规律,并将优选絮凝工艺确定为 PAC 添加量 2 g/L,体系终端 pH 7.0。在经工艺优选的 PAC 絮凝工艺条件下处理废水,其

浊度、木质素及硅组分的去除率分别达到 79.2%、84.9%和 56.0%。

(2)通过考察 PAC 絮凝工艺对废水中浊度、粒径及 Zeta 电位的影响,探究了 PAC 在废水中的絮凝机理:在设定的工艺参数范围内(PAC 投加量 0.25~4.0 g/L、废水终端 pH 5.0~10.0),废水中浊度去除率与木质素去除率($R^2 = 0.98$)及硅的去除率($R^2 = 0.88$)均呈现高度线性相关性。在废水终端 pH 5.0 和 6.0 条件下, PAC 均主要通过电中和机制脱除木质素和硅。而在废水终端 pH 7.0~10.0 区间内, PAC 对胶体的脱除主要通过网捕卷扫机制完成。

(3)PAC 絮凝处理通过脱除木质素,提升废水的可生化性能,进而提升微生物在废水中的厌氧消化性能;通过脱除硅组分实现浓缩废水黏度的降低。PAC 絮凝处理脱除了废水中木质素及部分糖类化合物,导致絮凝后的废水甲烷产量及浓缩至绝干物后燃烧热均出现下降。

参考文献:

- [1] Fan Zhongqiu, An Xingye, Cheng Zhengbai, et al. A facile process for efficient extraction of lignin with controllable morphology from wheat straw based bio-mechanical pulping effluent[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 201: 116927.
- [2] Urdaneta F, Kumar R, Marquez R, et al. Evaluating chemi-mechanical pulping processes of agricultural residues: high-yield pulps from wheat straw for fiber-based bioproducts[J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 221: 119379.
- [3] 董奎斌,安兴业,曹海兵,等.高得率浆在厨房用纸中的应用[J].*天津科技大学学报*,2025,40(1):35-41.
- [4] 张华兰.部分去除薄壁细胞改善竹材高得率制浆性能的研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2018: 3-4.
- [5] 陈妍,吕鹏静,陈妍冰,等.蛋清蛋白热絮凝脱除麦草秸秆碱预处理水解液中木质素的研究[J].*中国造纸学报*,2024,39(4):152-161.
- [6] 盘远方.黑液协同污泥碱热调质强化厌氧发酵的效能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2021: 3-4.
- [7] Wu Yilu, Wen Jieyi, Su Changsheng, et al. Inhibitions of microbial fermentation by residual reductive lignin oil: concerns on the bioconversion of reductive catalytic fractionated carbohydrate pulp[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139267.
- [8] 苗莹.絮凝处理对玉米秸秆水解液沼气发酵影响研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2022: 35.
- [9] 赵敏,陈妍,王高升,等.蛋清蛋白絮凝处理脱除玉米秸秆水解液中的木质素衍生物[J].*中国造纸学报*,2024,39(1):146-154.
- [10] 董永星.复合絮凝剂聚硅硫酸铝的开发与应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012: 12-13.
- [11] 徐永建,章伟鹏,张鼎军,等.竹材蒸煮同步除硅研究及黑液结垢性能初步评价[J].*中国造纸*,2015,34(8):18-23.
- [12] 徐永建,章伟鹏,张鼎军,等.竹材石灰法蒸煮同步除硅及黑液结垢性能评价[J].*陕西科技大学学报(自然科学版)*,2015,33(3):12-15.
- [13] Wang Zhaojiang, Wang Xiaojun, Fu Yingjuan, et al. Colloidal behaviors of lignin contaminants: destabilization and elimination for oligosaccharides separation from wood hydrolysate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 145: 1-7.
- [14] Wei Qing, Ran Fuyuan, Wu Suqing, et al. Effect of flocculant addition and organic matter content on flocculation-electroosmotic coupled dewatering of river sludge[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025,13 (3): 116725.
- [15] Laux H, Rahimian I, Butz T. Thermodynamics and mechanism of stabilization and precipitation of petroleum colloids[J]. *Fuel Processing Technology*, 1997, 53(1/2): 69-79.
- [16] Sun Kangkang, Nguyen N N, Nguyen A V. Unique selective activating effect of lead ions on the flotation of NaCl crystals against KCl crystals with fatty acid collector colloids[J]. *Minerals Engineering*, 2024, 216: 108908.
- [17] Lin Bin, Heijman S G J, Rietveld L C. Catalytic pre-coat on ceramic nanofiltration membranes for segregation and Fenton cleaning of high-resistance colloids in direct surface water treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 694: 122401.
- [18] Badawi A K, Zaher K. Hybrid treatment system for real textile wastewater remediation based on coagulation/flocculation, adsorption and filtration processes: performance and economic evaluation[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40: 101963.
- [19] Wei Ning, Zhang Zhongguo, Liu Dan, et al. Coagulation behavior of polyaluminum chloride: effects of pH and coagulant dosage[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(6): 1041-1046.
- [20] 杨煜鑫,齐剑,吕鹏静,等.豆浆热絮凝脱除玉米秸秆水解液中木质素的研究[J].*中国造纸*,2025,44(6):69-79.

- [21] 陈妍.蛋清蛋白热絮凝脱除麦草碱法水解液中木质素的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2024: 20.
- [22] Lian Zhina, Wang Yane, Luo Jing, et al. An integrated process to produce prebiotic xylooligosaccharides by autohydrolysis, nanofiltration and endo-xylanase from alkali-extracted xylan[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 314: 123685.
- [23] 童国林,陆琦,汪陆鋈,等.硅钼蓝光度法测定稻草原料及烧碱法制浆黑液的硅含量[J].*中华纸业*,2005(8):64-66.
- [24] Zhang Zhongguo, Wang Jun, Liu Dan, et al. Hydrolysis of polyaluminum chloride prior to coagulation: effects on coagulation behavior and implications for improving coagulation performance[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 57: 162-169.
- [25] 马艳,谭卫红,沈娟章,等.新型氧弹量热仪测定谷物的热值[J].*生命科学仪器*,2013,11(3):42-44.
- [26] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[R/OL]. 2005-07-17.
https://www.academia.edu/7779187/A_national_laboratory_of_the_National_Renewable_Energy_Laboratory_Innovation_for_Our_Energy_Future_Determination_of_Structural_Carbohydrates_and_Lignin_in_Biomass_Laboratory_Analytical_Procedure_LAP_Issue_Date_7_17_2005.
- [27] Hu Chengzhi, Liu Huijuan, Qu Jiuhui, et al. Coagulation behavior of aluminum salts in eutrophic water: significance of Al_{13} species and pH control[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1): 325-331.
- [28] Wang Yan, Gao Baoyu, Xu Xiuming, et al. The effect of total hardness and ionic strength on the coagulation performance and kinetics of aluminum salts to remove humic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 160(1): 150-156.
- [29] Asikanius B, Liitiä T, Rigo D, et al. Adsorption of sulphonated lignin-carbohydrate complexes (LCCs) onto cellulose surfaces[J]. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2024, 8: 100591.
- [30] Zouboulis A I, Moussas P A, Vasilakou F. Polyferric sulphate: preparation, characterisation and application in coagulation experiments[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2008, 155(3): 459-468.
- [31] Hsu Y C, Yang H C, Chen J H. The enhancement of the biodegradability of phenolic solution using preozonation based on high ozone utilization[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(2): 149-158.
- [32] Yang Yuxin, Chen Yan, Lü Pengjing, et al. Use of thermal coagulation of egg white protein for lignin removal from high-temperature hydrolysate to promote proliferation of *Bifidobacterium adolescentis*[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025,321: 146284.