

微波辐射对麦草浆蒸煮黑液的作用研究

冯建敏 邓宇 李兰青子

(天津科技大学化工学院, 天津科技大学天津市制浆造纸重点实验室 天津 300222)

摘要 采用微波辐射技术,建立了麦草浆蒸煮黑液的处理工艺。以颗粒活性炭和钢渣为混合催化剂,考察了钢渣与活性炭总量、比例、微波辐射功率、辐射时间等对黑液处理效果的影响。结果表明,在微波辐射功率 800 W,照射时间 10 min,活性炭与钢渣总量 13 g、比例 1:23 的工艺条件下,50 mL 黑液的色度去除率能达 95%以上,并且发现混合催化剂在重复使用 4 次后,黑液的色度去除率仍达 80%以上。进一步研究发现,黑液的氧化过程基本符合一级反应动力学规律。

关键词 微波,黑液,活性炭,钢渣,色度

中图分类号 X131.2, X793, X132

造纸蒸煮黑液是高浓度、高碱性的有机废水。由于高浓度木质素等难降解物质的存在,使蒸煮黑液的处理极为困难。对此黑液处理,人们做了许多工作,包括碱回收法、化学混凝法、气浮法、曝气法、活性炭吸附法^[1],以及等离子体技术、液膜分离技术、生物化学法和氧化法等^[2],虽都取得一定效果,但是建设投资和运转费用高、处理能耗大,现在采用的碱回收法和酸析法,则因各方面因素限制,难以普及。

将微波辐射技术应用于环境污染治理,是近年来兴起的一项新研究领域。该方法设备简单、操作方便、处理时间短、反应彻底、无二次污染物。研究表明,活性炭表面存在的某些过渡金属及其化合物等对微波有很强的吸收能力^[3],在微波辐射下,活性炭表面会产生许多“热点”,这些“热点”温度大大高于其它部位,故可用作诱导化学反应的催化剂,已应用于土壤中多氯联苯、空气中氮与硫^[4]、磺基水杨酸、三氯乙烯、二甲苯、萘以及碳氢化合物的处理等^[5]。

本工作拟在钢渣与活性炭混合催化剂处理废水的基础上,利用微波辐射加热,使废水中难降解的木质素等有机物发生微波诱导催化氧化反应,使它们彻底降解,以此探索一种新水处理技术处理造纸黑液。

1 实验材料与方法

1.1 实验仪器与试剂

采用经过改装(加入回流装置)的格兰仕家用

微波炉(型号 Wp800);色度仪;电子天平、颗粒状活性炭、钢渣及锥形瓶、滴定管等各种玻璃仪器。

1.2 实验方法

活性炭用 5%的 HCl 浸泡 24 h,再在 120℃下烘干 5 h;钢渣用工业碱清洗粘附的油污,再用稀 HCl 洗去表面的氧化物,然后用自来水洗净,烘干。称取一定量的活性炭与钢渣,置于 100 mL 磨口锥形瓶中。加入 50 mL 色度为 490 的麦草浆蒸煮黑液(取自于制浆造纸实验室,以下简称黑液),在带有回流装置的微波反应腔中反应一定时间。取出,冷却至室温。由于钢渣与活性炭对色度有一定影响,用滤纸进行过滤后,再测定原始黑液与处理后黑液的色度值。并按下式计算黑液的色度去除率。

$$E = (E_0 - E) / E_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, E_0 为黑液的原始色度; E 为处理后废水的色度。

2 实验结果与讨论

2.1 炭渣总量对黑液处理效果的影响

根据大量的摸索实验,在微波功率 800 W,照射时间 8 min,钢渣与活性炭的比例为 18:1 的条件下,考察钢渣与活性炭总量对黑液处理效果的影响,结果如图 1 所示。

第一作者:冯建敏,女,1980年7月出生,现为天津科技大学在读硕士研究生,研究方向:微波对纸浆漂白及有机废水处理的作用

收稿日期:初稿 2005-03-01,修回 2005-06-14

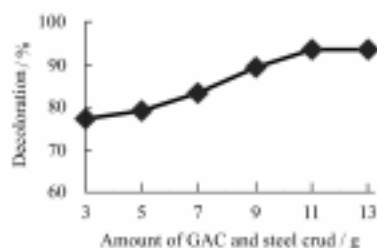


Fig.1 Decoloration of straw pulp wastewater with different quantities of GAC and steel slag

由图1可见,随着钢渣与活性炭总量的增加,黑液的色度去除率也随着增加,当总量为11g时,色度的去除率达到93.88%,但总量再增加时,色度的去除率增加趋势不再明显。

2.2 炭渣比例对黑液处理效果的影响

在微波功率800W,照射时间8min,钢渣与活性炭总量11g的条件下,考察钢渣与活性炭比例对黑液处理效果的影响,结果如图2所示。

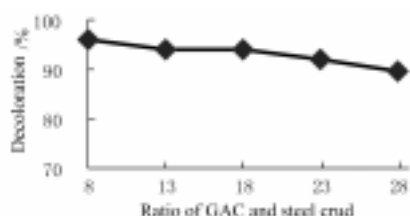


Fig.2 Decoloration of the wastewater at different quantity ratios of the GAC and steel slag

由图2可见,随着钢渣与活性炭比例的增加,微波对黑液的色度去除率也随着降低,在钢渣与活性炭比例当钢渣与活性炭比例为13:1和18:1时,黑液的色度去除率为93.88%,当超过18:1以后,微波辐射对黑液的处理效果又开始明显降低。

2.3 照射时间对黑液处理效果的影响

在微波功率800W,钢渣与活性炭总量11g,比例18:1的条件下,考察微波照射时间对黑液处理效果的影响,实验结果如图3所示。

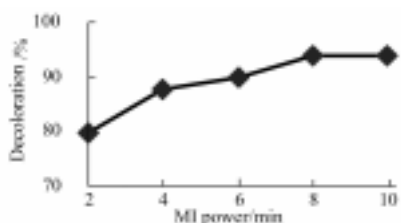


Fig.3 Decoloration of straw pulp wastewater with different time of the microwave treatment

由图3可以看出,随着照射时间的增长,黑液的色度去除率也随着提高,但当照射时间到8min时,黑液色度去除率的增加趋势相对降低。

2.4 照射功率对黑液处理效果的影响

在微波照射时间8min,钢渣与活性炭总量13g,比例18:1的条件下,考察微波辐射功率对黑液处理效果的影响,实验结果如图4所示。

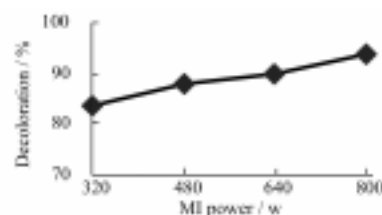


Fig.4 Decoloration of straw pulp wastewater with different power of the microwave

由图4可以看出,从320—800W,随着微波辐射功率的提高,黑液的处理效果也越来越好,而且色度去除率的提高也未趋缓。

2.5 反应动力学的研究

对微波辐射处理麦草浆蒸煮黑液的反应动力学进行了研究,结果见图5。由图5可见,此反应近似于一级反应动力学方程,反应方程为 $\ln E = 4.798 - 0.3037t$,反应速率常数为 0.3037 min^{-1} ,相关系数 $r^2 = 0.9569$ 。

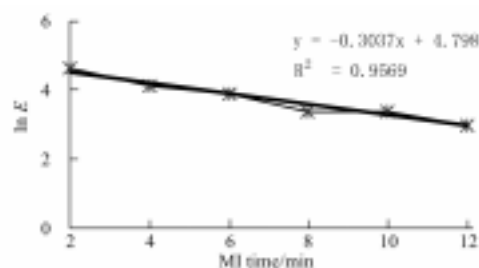


Fig.5 Kinetics of the decoloration process

2.6 正交实验

基于以上单因素实验,对影响黑液处理效果的因素进行正交实验研究。该正交实验数据及结果其处理见表1(括弧内数值为采用的GAC与钢渣参量或微波辐照参量)。

Table 1 Perpendicularity test with different parameters of the microwave decoloration experiment

No	Time / min	Power / W	Ratio	Quantities	Decoloration / %
1	1 (6)	1 (480)	1 (13:1)	1 (9)	85.71
2	1 (6)	2 (640)	2 (18:1)	2 (11)	89.80
3	1 (6)	3 (800)	3 (23:1)	3 (13)	91.84
4	2 (8)	1 (480)	2 (18:1)	3 (13)	89.80
5	2 (8)	2 (640)	3 (23:1)	1 (9)	89.80
6	2 (8)	3 (800)	1 (13:1)	2 (11)	93.88
7	3 (10)	1 (480)	3 (23:1)	2 (11)	91.84
8	3 (10)	2 (640)	1 (13:1)	3 (13)	93.88
9	3 (10)	3 (800)	2 (18:1)	1 (9)	91.84
I	267.35	267.35	273.48	267.35	
II	273.48	273.48	271.44	275.52	
III	277.56	277.56	273.48	275.52	
R	10.21	10.21	2.04	8.71	

In the blankets are respectively experimental parameters for irradiation time in minutes, microwave power in W, quantity ratio of steel crud and GAC, or quantity in gram of GAC and steel crud

由表 1 可见, 各因素对黑液色度去除率影响程度的主次为: 微波照射时间 (功率) > 钢渣与活性炭总量 > 钢渣与活性炭的比例。

所以我们得出的最佳的处理黑液的条件为: 微波辐射功率为 800 W, 辐射时间为 10 min, 钢渣与活性炭的总量为 13 g, 此外, 由于钢渣与活性炭比例影响不大, 可选为 23:1。

2.7 重现性实验

表 2 为最佳实验条件下进行的重复性实验结果, 可见该方法的稳定性较好。

Table 2 Decoloration from repeated experiments

Experiment number	1	2	3
Decoloration / %	97.96	95.92	95.92

2.8 钢渣与活性炭的重复使用实验

当微波辐射功率为 800 W, 钢渣与活性炭总量 11g, 比例 18:1 时, 对混合催化剂进行重复利用, 表 3 为混合催化剂重复使用的效果。

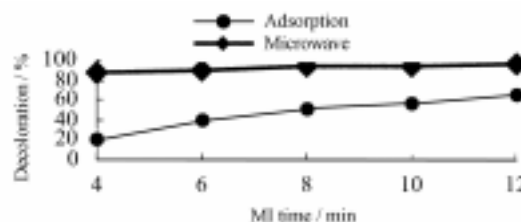
由表 3 可见, 混合催化剂重复使用 4 次后, 色度去除率仍 > 80%, 可见微波法黑液处理具有优越性。

Table 3 Decoloration with repeated use of the catalysts

Using times / min	1	2	3	4	5
Decoloration / %	93.88	87.76	83.67	83.67	75.51

3 微波辐射处理黑液机理的初步探讨

取 11g 钢渣与活性炭的混合物, 比例为 18:1, 放入 100 mL 锥形瓶中, 对 50 mL 黑液进行单纯的振荡吸附实验。将该结果与微波处理 (微波功率 800 W, 活性炭与钢渣总量 11g, 比例 1:18) 的结果作比较, 结果如图 6。由图 6 可知, 微波处理效果明显优于单纯振荡吸附处理。可见在微波处理过程中, 微波催化氧化有一定作用, 黑液中的木素等有机物不仅仅通过活性炭吸附, 而是通过活性炭吸附与微波诱导氧化的共同作用得以去除的。

**Fig.6** Comparison of the decoloration effects between treatments by the microwave and a vibration

4 结论

(1) 利用微波辐射技术处理麦草浆蒸煮黑液是一种行之有效的办法, 该方法具有设备简单、操作方便、处理时间短、反应彻底、无二次污染物产生等优点, 它提供了一种新型的水处理技术, 对制浆造纸工业的发展具有一定的促进作用。

(2) 研究了不同实验条件下, 微波辐射对麦草浆蒸煮黑液处理效果的影响, 获得了最佳的工艺条件: 50 mL 黑液在微波辐射功率 800 W, 辐射时间

10 min, 活性炭与钢渣总量 13 g, 比例 1 : 23 条件下, 黑液的色度去除率能稳定达到 95% 以上。

(3) 对微波辐射处理废水的反应机理进行了初步探讨, 结果表明黑液中的木素等有机污染物被分解的过程是活性炭钢渣吸附和微波诱导催化氧化协同作用的结果。

参考文献

- 1 陈金媛, 陈海兰, 孙国良. 工业水处理, 2002, 22(5): 42-44
CHEN Jinyuan, CHEN Hailan, SUN Guoliang. Ind Water Treat, 2002, 22(5): 42-44
- 2 吴晓斌, 刘仕槐, 漆玉邦. 环境科学与技术, 1999, 23(1): 32-34
- 3 Zhang X L, Hayward D O, Lee C, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 33: 137-148
- 4 张国宇, 王鹏, 姜思朋, 等. 给水排水, 2004, 30(8): 61-64
ZHANG Guoyu, WANG Peng, JIANG Sipeng, *et al.* Water and Wastewater Engineering, 2004, 30(8): 61-64
- 5 严莲荷, 王剑虹, 陈守文, 等. 化工环保, 2004, 24(1): 38-44
YAN Lianhe, WANG Jianhong, CHEN Shouwen, *et al.* Environ Prot Chem Ind, 2004, 24(1): 38-44

Treatment of wheat straw pulp wastewater by microwave irradiation

FENG Jianmin DENG Yu LI Lanqingzi

(Tianjin University of Science and Technology, College of Chemistry and Industry, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin Pulp and Paper Lab, Tianjin 300222)

ABSTRACT A microwave treatments has been developed for decoloration of wheat straw pulp wastewater. Granular activated carbon (GAC) and steel slag are used as catalyst. Effective factors on chrominance removal, such as quantity and ratio of the mixed catalyst, microwave power, and reaction time, were studied. Over 95% of chrominance removal from 50 mL wastewater could be achieved by putting in it 10 gram of GAC and steel slag at a ratio of 1:23 and operating the microwave oven at 800 W for 10 minutes. It was find that when the catalyst was used for the fourth time, the chrominance removal could still be more than 80%. A kinetics study on the treatment suggested that the decoloration process accorded to a fist-order reaction.

KEYWORDS Microwave, Paper mill wastewater, Activated carbon, Steel slag, Chrominance

CLC X131.2, X793, X132