

CNIC-00902

LENP-0002

CN'4512908

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE
AND TECHNOLOGY REPORT

草浆黑液辐照处理后物化性能变化特性的研究

STUDY ON THE CHANGES OF PHYSICAL AND
CHEMICAL PROPERTIES FOR THE BLACK LIQUOR
OF STRAW PLUG INDUCED BY RADIATION

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press



朱光华：副研究员，北京师范大学低能核物理研究所核物理研究室主任。1966年毕业于清华大学工程物理系核物理专业。

Zhu Guanghua: Associate professor, director of the Nuclear Physics Laboratory, Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University. Graduated from Department of Engineering Physics, Tsinghua University in 1966, majoring in nuclear physics.

CNIC-00902

LENP-0002

草浆黑液辐照处理后物化性能 变化特性的研究^{*}

朱光华 兰李桥

(北京师范大学低能核物理研究所)

矫发斌 徐文铭 刘 暹 王菊子

(中国轻工总会造纸科学研究所, 北京)

摘 要

用电子束和 γ 射线对草浆黑液进行了辐照处理。测量了草浆黑液粘度与射线种类、辐照时的温度和草浆黑液中固形物的浓度之间的关系。结果表明, 射线辐照处理能使草浆黑液中的有机大分子裂解, 使草浆黑液的环境负荷因子明显下降; 经 20 kGy 剂量辐照后, 草浆黑液的粘度最大可下降 50%, 蒸发性能明显提高。而其热值却基本保持不变。

* 本项目得到北京市自然科学基金(批准号 91-H-012)和射线束材料工程实验室的部分资助。

**STUDY ON THE CHANGES OF PHYSICAL AND
CHEMICAL PROPERTIES FOR THE BLACK LIQUOR
OF STRAW PLUG INDUCED BY RADIATION**

(In Chinese)

Zhu Guanghua Lan Liqiao

(INSTITUTE OF LOW ENERGY NUCLEAR PHYSICS,
BEIJING NORMAL UNIVERSITY, BEIJING)

Jiao Fabin Xu Wenming Liu Yao Wang Juzi

(INSTITUTE OF PAPERMAKING SCIENCE, BEIJING)

ABSTRACT

The black liquor of straw plug was treated by electron beam or γ -ray radiation. The relationship between the viscosity of the black liquor of straw plug and the radiation beam type, the irradiated dose, the temperature of the black liquor at irradiation time and the concentration of the solid state matter in the black liquor was investigated. The result shows that the radiation treatment makes the organic big molecular of the black liquor decomposed, the environmental loading factor of the black liquor reduced; after an irradiation of 20 kGy, the viscosity of the black liquor of straw plug with 30% solid state matter is reduced by 50%, the property of vaporization is obviously improved, but the calorific value of the black liquor has almost no change.

前 言

在以木材为原料的造纸过程中,将切碎的木材放在碱溶液里蒸煮,分离出其中的纤维素制成纸浆用于造纸。与此同时,留下了含有大量有机物和无机物的碱溶液——木浆黑液。木浆黑液经蒸发浓缩后,被点火燃烧,有机物被烧掉,无机物成熔融物,经苛化处理后将碱回收。但是,在以草为原料的造纸过程中产生的草浆黑液,由于它的粘度高,流动不畅,蒸发时容易结垢,导致蒸发器传热系数减小,蒸发强度降低。蒸发终了时黑液浓度不高,燃烧困难,难以实现碱回收^[1,2]。不少草浆工厂不得不将草浆黑液直接排放出去,因而造成严重的环境污染。

一般认为,草浆黑液粘度大是因为草浆黑液里具有大分子结构的半纤维素,木素的含量明显高于木浆。因此,寻找某种手段,破坏半纤维素、木素的大分子结构,使它在一定程度上(为了维持黑液浓缩后的燃烧性能,不可完全地)裂解、碎化,使分子量降低,以便降低黑液粘度,从而改善黑液的蒸发性能和液化输送及燃烧性能,以期实现碱回收,并从根本上解决草浆黑液带来的环境污染问题。一直是造纸环保工作中一个亟待解决的问题。

射线(γ 射线、电子束等)辐照有机高分子物质能使有机高分子裂解。利用射线的这一作用原理,国外在射线辐照污水处理方面已有不少研究和应用^[3-5]。对于草浆黑液的辐照处理,国内外尚未见到有关报道。本研究工作用 γ 射线和电子束对草浆黑液进行了辐照处理,测定了辐照引起草浆黑液环境负荷因子的改变,研究了草浆黑液粘度与辐照条件(射线种类、射线剂量、辐照温度、草浆黑液的浓度等)的依赖关系。在实验室装置条件下测定了辐照处理过的草浆黑液的蒸发特性等。

1 黑液样品的制备

蒸煮所用麦草为河北地区所产,原料切成长为20~40 mm的小段,蒸煮前筛去泥沙,蒸煮条件依照第七造纸厂的生产条件制定,列于表1。

表1 碱-AQ法蒸煮条件

	实验室条件	七厂生产条件
装锅量	1000 g	7500 kg/40 m ² 风干
用碱量(以NaOH计)	13%	12.2%
草酸加入量	0.15%	0.15%
液比	1:6	1:2.63
最高温度,℃	150	150
升温时间,h:min	1:00,保温时间2:30	

注:蒸煮分别在15 L瑞典制和40 m³黑球中进行。黑球蒸煮采用直接通气加热,在1 kgf/cm²压力时,小锅在105℃时小放气。黑液抽取采用人工方法,倒球后的球装入布袋挤压出样品黑液,其分析结果列于表2。

表2 七厂废草浆黑液成分分析结果

分析项目	结果	分析项目	结果
浓度(20°C)	8.19	总磷(g/L)	24.2
总固形物(g/L)	116.12	总氮(g/L)	0.75
X	11.06	总还原物(g/L)	1.48(以 N_2O_5 计其中 N_2O_5 1.20 $N_2O_5 \cdot O_2 \cdot 19$)
有机物(g/L)	79.11	二氧化硫(g/L)	4.65
无机物(g/L)	36.99	木素(g/L)	22.75
有机物·无机物	2.05:1	易挥发酸(g/L)	9.87
硫酸盐灰分(g/L)	38.99	有效酸(g/L)	6.18
总酸(g/L)	31.2		

2 实验和结果

2.1 用 γ 射线和电子束辐照草浆黑液的效果比较

我们对在相同条件下制备的草浆黑液,分别用 γ 射线和电子束进行辐照, γ 射线由活度为300 TBq的钴-60产生,电子束由3~5 MeV电子直线加速器产生,实验中电子束流强约为100 μ A。图1示出了在不同剂量辐照后测得的草浆黑液的粘度(mPa·s),图中虚线为 γ 辐照,实线为电子束辐照。从图1可看出,在相同剂量条件下,这两种辐照源的效果差别不大,在小于60 kGy剂量时,电子束的效果比 γ 射线更好一些。这可能是由于电子束的剂量率远大于 γ 射线的剂量率,经电子束辐照后草浆黑液升温明显,温度升高有利于草浆黑液分解,使粘度降低。

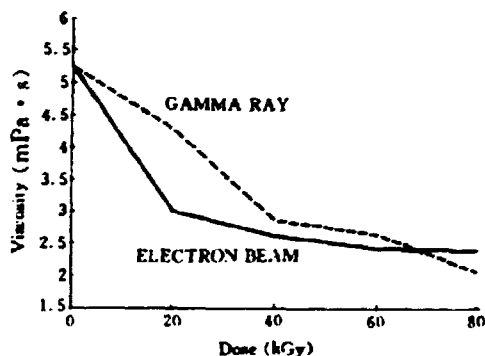


Fig. 1 Variation of the black liquor viscosity radiated by electron beam or γ -rays with different irradiation doses

2.2 草浆黑液经电子束辐照后环境负荷因子的变化

草浆黑液中含有大量有机物,有机物对环境的污染程度通常由化学耗氧量COD值和生物耗氧量BOD值来表示,图2为草浆黑液的COD值和BOD值随辐照剂量的变化。经30 kGy辐照后COD值约减少12%,BOD值约减少10%,表明这部分有机物经辐照后已经分解了。而图3给出了辐照前后测得的草浆黑液的液相色谱图,从图中可看出辐照后在4.73和6.38 min延迟时间处出现了新的峰,说明有一部分有机物经辐照后由原来的大分子分裂成较小的分子。

电子束辐照使草浆黑液中的有机分子完全分解或由大分子分裂成较小的分子,已得到了实验的证实。但是由于草浆黑液的COD值和BOD值都非常高,电子束辐照虽然能降低它的环境负荷因子,却不能根本解决草浆黑液对环境的污染问题。只有使草浆厂的碱回收系统能正常运转,这样不仅使碱资源能得以回收,而且草浆黑液对环境的污染问题才能获得彻底解决,因此本课题的研究重点集中在寻找用电子束辐照方法降低草浆黑液的粘度,从

而改善黑液的流动性能和蒸发性能，使草浆黑液碱回收系统得以顺利运转的最佳条件。

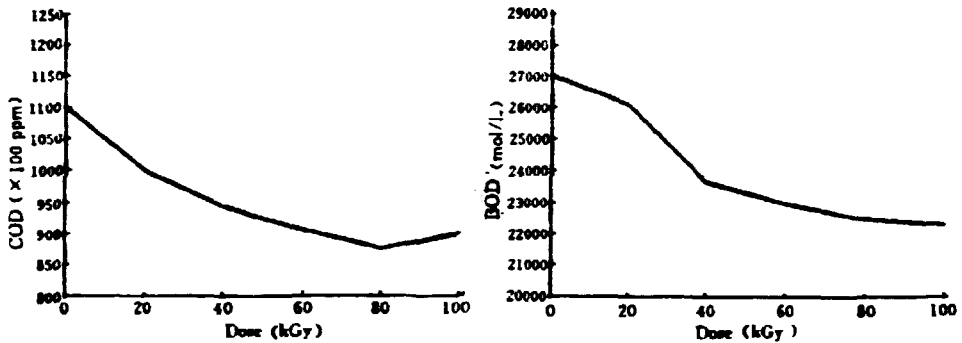


Fig. 2 Variations of the COD and BOD value of the black liquor as a function of irradiation dose

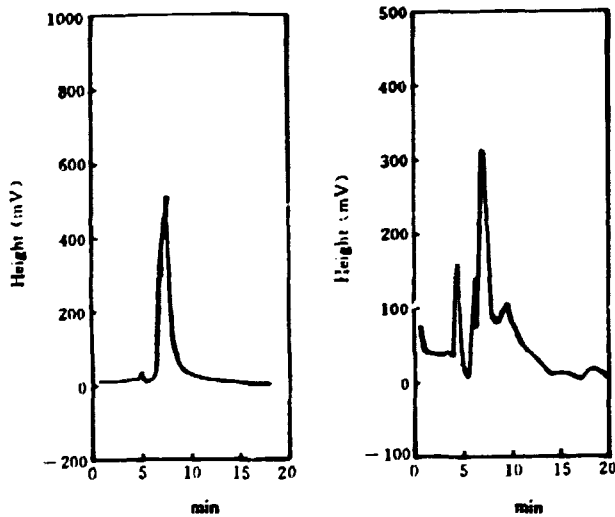


Fig. 3 Liquid chromatogram of black liquor before irradiation (left) and after irradiation (right)

2.3 草浆黑液粘度与辐照条件的关系

2.3.1 草浆黑液粘度与辐照剂量的关系

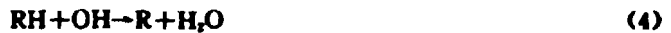
辐照剂量与电子加速器的功率有直接关系，辐照剂量越大需要加速器的功率就越大，或者需要辐照的时间越长。因此辐照剂量决定了加速器消耗的能量，决定了辐照处理成本的高低，在满足有效降低草浆黑液粘度的条件下，应尽可能采用低的辐照剂量，以减少加速器的能量消耗。

图 4 给出了固形物浓度约为 8.1% 的草浆黑液在 15°C 测度时经不同剂量辐照后，测得的粘度。从图中看到在 20 kGy 以前粘度随辐照剂量的增加而急剧下降，超过 20 kGy 后粘度随辐照剂量的增加下降变慢并渐趋饱和。显然采用 20 kGy 的剂量是有效而且是经济的。

2.3.2 不同浓度的草浆黑液粘度与辐照剂量的关系

草浆黑液中的有机大分子在电子束辐照下分解或分裂成较小的分子，其机理可以分成两类：

(1) 对溶存氧的低浓度有机物水溶液用射线辐照时，通常会诱发如下的一些反应。



水吸收射线能量后生成活泼的化学物质 H, e_{aq}^- , OH, 这些化学物质中 H 与 e_{aq}^- 和溶存的氧起反应生成对有机物不活泼的 HO_2 游离基 (反应 (2) 和 (3))。因此在溶存氧的条件下只有 OH 游离基或附着在有机物上或将有机物中的 H 拉出来，如反应 (4) 所示生成有机物游离基 R, 此有机游离基 R 与溶存氧直接反应生成有机过氧化物游离基 RO_2 。 RO_2 经过复杂的中间反应生成各种中间产物，这种氧化反应反复进行下去最终使有机物变成 CO_2 和 H_2O 。如果有机水溶液中不存在氧，则水吸收射线能量后生成的化学物质很快会复合起来，则上述反应便难以出现。

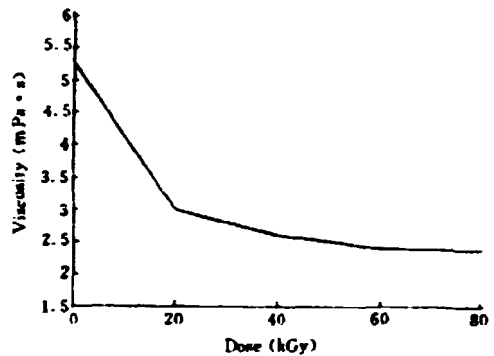


Fig. 4 Variation of viscosity of unconcentrated black liquor as a function of irradiation dose

(2) 电子束直接作用于有机大分子，使大分子中的某些键链断裂，成为较小的分子，与此过程相联系，某些被打断的键链也可能重新连接起来成为大分子，这两种过程都有可能存在。

为了了解草浆黑液在电子束作用下有机大分子分裂是通过哪种机理产生的，我们用不同固形物的黑液进行辐照试验。

图 5 显示了中浓黑液 (固形物浓度为 20.5%) 在几种剂量辐照后在不同的温度 (T) 下测得的黑液粘度 (图 5 左)，以及以未辐照的原液粘度为 1 计算得到的辐照后粘度的相对比例 (图 5 右)。

图 6 示出了高浓黑液 (固形物浓度为 29.8%) 的相应值。

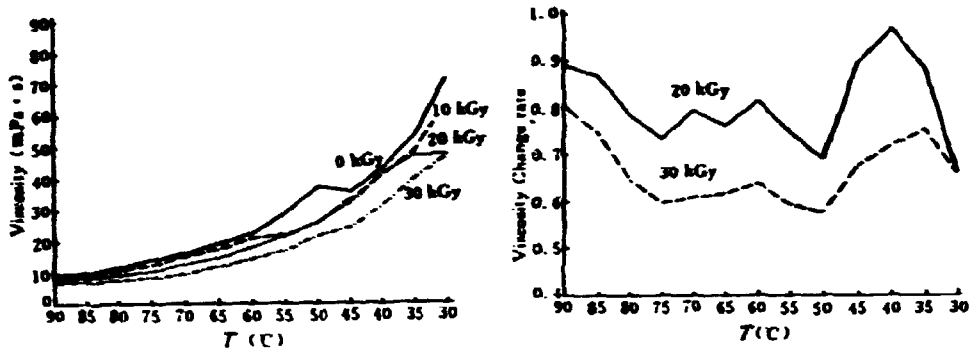


Fig. 5 Variations of viscosity of medium concentrated (left) and high concentrated (right) as a function of irradiation dose and temperature at measurement

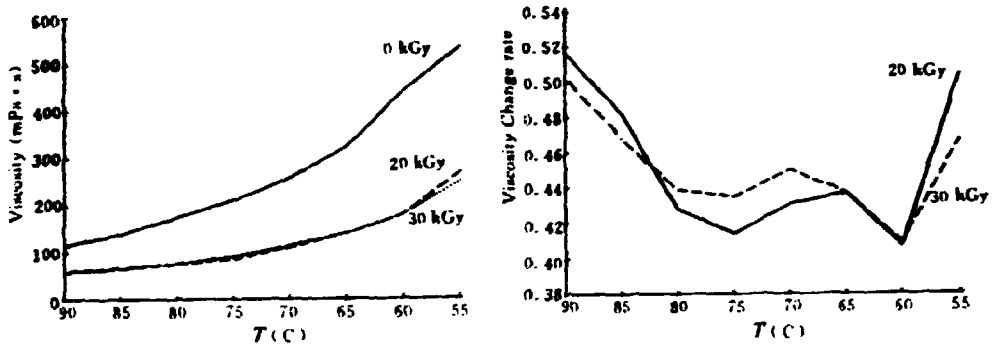


Fig. 6 Relationship between viscosity (left) /viscosity change rate (right) of highly concentrated black liquor and its temperature at measurement and irradiation dose

图 7 中示出了低、中、高三种浓度经 20 kGy 辐照后粘度降低为原液的百分数, 从图 7 看到高浓黑液辐照后粘度下降最明显, 只有原液的 46%, 其次是低浓黑液为原液的 57%, 下降最不明显的是中浓黑液, 为原液的 81%。这一事实可能说明在低浓黑液情况下, 电子束主要作用于水, 使水分解, 通过上面描述的化学反应过程, 使有机分子分解。由于这一过程需要消耗水中的溶存氧, 当黑液浓度增加时, 黑液中的溶存氧并没增加, 因此, 尽管被分解的有机分子绝对数量有所增加, 但是相对比例反而下降, 当浓度进一步增加时, 电子束直接作用于有机分子的几率增大, 由这一机理过程使高浓黑液辐照后粘度明显下降。这一实验结果对于辐照技术在草浆黑液处理中的应用十分有利。第一、电子束直接作用于有机分子不需要不断补充氧, 这可降低成本; 第二、采用高浓黑液, 相当于要处理的黑液量减少, 处理成本也就降低。在黑液碱回收系统中, 黑液浓度是不断在浓缩的, 在这一工艺

过程中取出浓度达到高浓的黑液是实际可行的。

2.3.3 黑液温度对辐照效果的影响

工厂流程中的黑液温度常在60~90℃左右,实验室试验用的黑液温度更高。为了观察温度对辐照效果的影响,我们人为地将黑液用热水加热到60℃左右,然后进行辐照。图8示出了两种温度(15℃和60℃)下的黑液经20 kGy剂量辐照后,再在不同温度下测量其粘度的结果,从该图可知辐照对黑液粘度的作用与辐照时黑液的温度无多大关系。

2.4 蒸发试验

用电子束辐照方法降低草浆黑液粘度的目的是为了便于将草浆黑液蒸发燃烧,使碱回收过程能正常并经济地运行,因此黑液经辐照降低粘度后,它的蒸发性能如何,这是十分关键的指标。为此,在实验室条件下进行了黑液蒸发试验。所用的蒸发器用玻璃材料做成,用金属镀膜工艺制作加热电极。蒸发器容量为150 ml,试验时装入黑液120 ml,蒸发正常后计量每蒸发出10 ml水的时间,每蒸出10 ml水,再加入10 ml黑液,不断循环至出10 ml水时间达到60 min为黑液能被蒸发的限度。蒸发时控制电压电流为定值。在开始蒸发试验前先进行水试验,以出水10 ml时间不多于12 min为合格。每次蒸发完成后清洗仪器。

表3列出了未经辐照的原液与经50 kGy辐照处理过的黑液的蒸发试验结果。

由表3可知经辐照处理过的黑液不仅蒸发强度明显高于未处理的黑液,而且蒸发的最终浓度也高于未处理过的黑液。

为检验处理前后黑液热值的变化,对处理前后的黑液发热量用氧氮式发热量测定仪进行了测定,结果如表4所示,从表4可以看出辐照处理前后发热量变化不大。

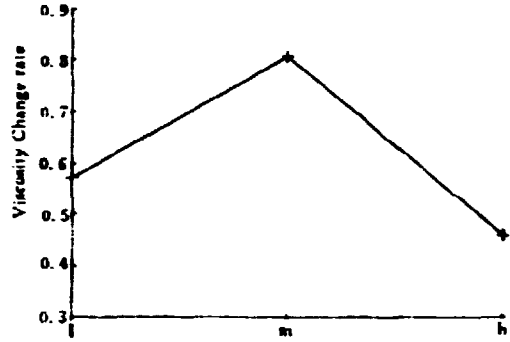


Fig. 7 Relationship between viscosity change rate and solid state matter concentration in the black liquor (t — 8.1%, m — 20.5%, h — 29.8%)

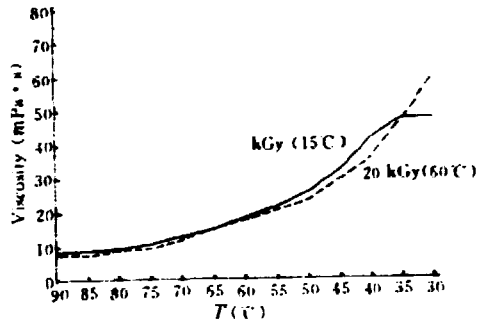


Fig. 8 Relationship between viscosity of medium concentrated black liquor and the temperature (15°C and 60°C) at irradiation and at measurement

表3 原液与辐照处理过的黑液的蒸发试验结果

未辐照处理				辐照处理			
蒸发 10 ml 用的时间 min	固形物浓度 (%)	黑液波美度 Be'(15°C)	蒸发强度 kg/(m ² ·h)	蒸发 10 ml 用的时间 min	固形物浓度 (%)	黑液波美度 Be'(15°C)	蒸发强度 kg/(m ² ·h)
13	14.5	11.13	10.26	10	28.5	19.29	13.33
16	27.8	20.17	8.33	11	32.5	23.37	12.12
16	29.8	21.53	8.33	12	42	29.83	11.11
18	37.6	26.84	7.41	21	53.8	37.85	6.35
21	43.0	30.51	6.35				
22	46.5	32.89	6.06				

表4 辐照前后草浆黑液热值的测定结果

	未辐照处理	辐照处理
发热量 MJ/kg	15.58	15.51

3 小 结

(1) 电子束辐照处理后的黑液其 COD 值和 BOD 值有所下降. 在大剂量辐照下 COD 值降低约 30%, BOD 值降低约 20%.

(2) 电子束辐照能有效降低草浆黑液的粘度. 对于浓度约 30% 的黑液经 20 kGy 剂量辐照后粘度下降超过 50%, 对于浓度为 8% 的稀黑液下降 40% 以上. 在辐照高浓黑液时电子束直接使有机分子断裂起主要作用, 在辐照过程中无需补充氧气, 这对生产是十分有利的.

(3) 经辐照处理过的黑液不仅粘度明显降低, 而且蒸发性能也得到改善, 表现为不但蒸发强度提高, 而且蒸发的最终浓度也提高了.

(4) 经辐照处理过的黑液发热量改变很小, 十分有利于碱回收系统的正常运行.

参 考 文 献

- [1] 李琦. 关于碱法草浆物化性能研究的评述. 中国造纸, 1990, 5
- [2] 李琦. 碱法草浆黑液物化性能的测定及添加钠化合物对其粘度的影响. 中国造纸, 1991, 4
- [3] Hidehiko Arai, Michinasa Arai, Akihisa Sakamoto. Exhaustive degradation of humic acid in water by simultaneous application of radiation and ozone. Wat. Res., 1986, 20 (7) : 885~891
- [4] Emil Prokash, Peter Gehinger, Walter Sainovatz, Helmut Eschweiler. Radiation-induced Decomposition of small Amounts of Perchloroethylene in Water. Appl. Radiat. Isot., 1987, 38 (11) : 911~919
- [5] Gehring P, Prokash E, Sainovatz W, Eschweiler H. Radiation Induced decomposition of aqueous trichloroethylene solution. Appl. Radiat. Isot., 1988, 39 : 1227

(京)新登字 077 号

图书在版编目 (CIP) 数据

**草浆黑液辐照处理后物化性能变化特性的研究 =
STUDY ON THE CHANGES OF PHYSICAL AND
CHEMICAL PROPERTIES FOR THE BLACK LIQUOR
OF STRAW PLUG INDUCED BY RADIATION/朱光华
等著. —北京: 原子能出版社, 1994. 12**

ISBN 7-5022-1309-0

**I. 草… 1. 朱… II. 草浆黑液-辐射效应-物理化学性
质-研究 IV. TL7**

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第 13363 号



原子能出版社出版发行

责任编辑: 武洁

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

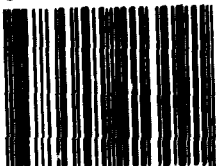
开本 787×1092 1/16·印张 1/2·字数 13 千字

1994 年 12 月北京第一版·1994 年 12 月北京第一次印刷

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-1309-0



9 787502 213091 >