

# 无机微滤膜分离草浆黑液中木素的机理

刘广立, 施汉昌, 黄霞, 钱易 (清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084, E-mail: liuguangli @263. net)

**摘要:** 选用 50nm, 0.2 $\mu$ m 和 0.8 $\mu$ m 的无机微滤膜, 研究了它们对黑液中木素的截留效果. 结果表明, 微滤膜能够有效地分离黑液中的木素, 0.2 $\mu$ m  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  膜的通量高于 50nm 和 0.8 $\mu$ m 膜的通量, 当黑液 SS 较低时, 随着 SS 浓度的增加各个微滤膜的通量急剧下降, 当 SS 较高时, 微滤膜的通量和 SS 浓度成线性关系. 2g/L 聚乙二醇 4000 (PEG4000) 溶液不会显著影响 0.2 $\mu$ m 和 50nm 膜的通量, 但却能使 0.8 $\mu$ m 膜的通量下降 60%. 2g/L 聚乙二醇 20000 (PEG20000) 溶液能使各个微滤膜的通量急剧下降. 按照微滤膜污染模型的计算结果和实测被稀释黑液的粒径分布, 膜面形成滤饼层和木素分子形成的絮体是引起膜通量下降并改变了膜的截留性能的原因.

**关键词:** 无机微滤膜; 草浆黑液; 木素; 膜污染

中图分类号: X793 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)02-05-0060

## Mechanisms of Separating Lignin from Black Liquid by Inorganic Micro-filtration

Liu Guangli, Shi Hanchang, Huang Xia, Qian Yi (Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: liuguangli @263. net).

**Abstract:** The effects of rejection to lignin from black liquid were carried out by inorganic membranes which had pore size 50nm, 0.2 $\mu$ m and 0.8 $\mu$ m, respectively. The results show that MF membranes can effectively separate lignin from black liquid. The flux of 0.2 $\mu$ m  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  membranes were larger than the flux of 50nm and 0.8 $\mu$ m membranes. The flux of each membrane drops deeply as the SS concentration increased under the conditions of low SS in black liquid. However, the flux dropping had the linear relationship with SS concentration when it was high. 2g/L polyethylene glycol 4000 solution can not affect the fluxes of 0.2 $\mu$ m and 50nm membranes, effectively, instead of decreasing the flux of 0.8 $\mu$ m membrane about 60%. 2g/L polyethylene glycol 20000 solution can sharply decrease the flux of each membrane. Reason that provoke flux decreasing and change the rejective ability was the cake formation on the surface membrane and the lignin aggregation.

**Keywords:** inorganic MF membrane; black liquid; lignin; membrane fouling

草浆黑液中有机物的主要成分是碱木素, 它的用途广泛, 但是在传统的碱回收工艺中仅仅作为燃料被烧掉, 实用价值降低. 从黑液中提取木素的方法有酸析法和膜法, 但是酸析法要消耗掉大量的无机酸, 费用较高; 而传统的膜法采用有机超滤膜或反渗透膜, 膜通量很低, 膜寿命较短.<sup>[1]</sup> 本文通过试验发现, 微滤膜也能截留黑液中大部分木素, 并对无机微滤膜分离黑液中碱木素的机理进行了初步研究.

### 1 研究方法

#### 1.1 膜材料和试验装置

(1) 膜材料 采用  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  管式陶瓷膜, 膜

孔径为 0.2 $\mu$ m, 0.8 $\mu$ m 和 50nm, 以及 0.2 $\mu$ m 的  $\text{ZrO}_2$  管式陶瓷膜, 为不对称结构, 膜管有效长度 20cm, 19 通道, 有效膜面积为 0.0573m<sup>2</sup>, 江苏久吾高科公司提供.

(2) 试验装置 采用错流式膜过滤装置(自制). 操作压力为 0.2MPa. 膜面流速约为 1.5m/s.

#### 1.2 草浆黑液性质

草浆黑液取自山东安丘造纸厂硫酸盐法制浆车间. 草浆黑液主要性能指标: COD 75 ~

作者简介: 刘广立(1973~), 男, 在读博士生  
收稿日期: 2001-04-16; 修订日期: 2001-06-29

89g/L, SS 82 ~ 92g/L, VSS 38 ~ 53g/L, 木素 26 ~ 31g/L, 二氧化硅 0.8 ~ 3.2g/L.

### 1.3 碱木素的测定

吸取 5ml 水样,加入 12% 盐酸 15ml,在沸水浴上保温到溶液澄清,趁热过滤,用热水洗涤至无酸性为止,烘干称重.对于木素浓度较低的稀黑液,则采用 UV-250 紫外扫描(日本富士 UV-2500)黑液水样,观察吸光度变化.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同黑液浓度时陶瓷微滤膜对木素的截留效果

黑液中的碱木素由木材或稻草中木素降解而来,一部分木素(10% ~ 20%)作为很小的分子被溶去,而大量的是作为巨分子而溶解<sup>[2]</sup>.不同黑液浓度下,各种陶瓷微滤膜对木素的截留情况见表 1.从表 1 看出,不同孔径的微滤膜对木

表 1 无机微滤膜对黑液中木素的截留效果/g L<sup>-1</sup>

Table 1 The effects on rejecting lignin from Black Liquid by inorganic membranes

微滤膜种类	原黑液稀释 10 倍		脱木素黑液 <sup>1)</sup>		原黑液	
	原液	透过液	原液	透过液	原液	透过液
50nm 微滤膜	2.5	0.5	6.0	2.7	30.6	3.4
0.8μm 微滤膜	2.5	0.6	6.0	2.2	30.6	2.4
0.2μm -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 微滤膜	2.5	0.5	5.8	3.1	31.2	4.1
0.2μm ZrO <sub>2</sub> 微滤膜	2.5	0.8	6.0	3.3	31.2	2.7

1) 脱木素黑液指 0.8μm 膜的滤过液和部分黑液混合而成,木素含量较低.

素均有一定的截留作用,特别是对于原黑液,其木素的截留率可达 85% 以上,即使原黑液稀释 10 倍,微滤膜也能对木素有 70% 的截留作用;对于脱木素黑液,微滤膜对木素的截留作用最低,仅为 60% 左右.不同膜孔径的微滤膜在同一黑液浓度下,对木素的截留率相差不大.上述试验结果表明,黑液中木素的截留与膜孔径、黑液中木素含量的关系不大,似乎更与黑液中成分的变化有关.对于稀释 40 倍的黑液,其木素含量很低,若采用酸析法测定木素含量则误差较大,本试验根据木素的紫外光谱特征来比较碱木素含量的相对大小.由于碱木素是一

种摩尔质量分布较广的混合物,原则上不可能得到一个用紫外分光光度法分析碱木素的精确公式.<sup>[3]</sup>图 1 给出了稀释 40 倍黑液在经过膜过滤前后的紫外扫描结果(测定时稀释 250 倍).本试验采用的黑液在 208nm 处有一个极大值,即为碱木素的特征吸收波长.透过液在 208nm 处的吸光度小于滤前水样的吸光度,这表明在低浓度黑液时微滤膜也能截留一部分木素.

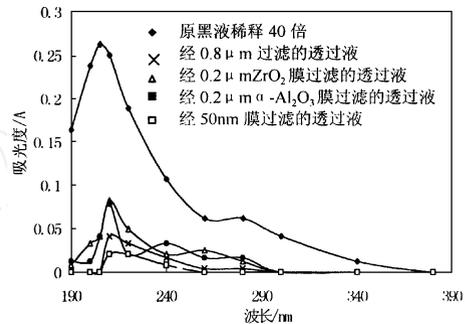


图 1 稀释 40 倍黑液和其微滤透过液的紫外光谱(测定时稀释 250 倍)

Fig. 1 The ultraviolet spectra of black liquid diluted 40 times and its MF permeate (diluted 250 times as measurement)

### 2.2 不同黑液浓度时陶瓷微滤膜的通量随时间的变化

从图 2 可以看出,各个微滤膜过滤不同浓度黑液时的初始膜通量急剧降低,甚至在 < 1min 之内就达到稳态,在此后的较长时间内,低浓度的黑液相应的膜通量略有下降,而高浓度的黑液相应的膜通量几乎保持不变.

图 3 表明,在 SS 浓度为 2.3g ~ 9g/L 时,膜通量随着 SS 浓度的增加急剧降低,0.2μm 微滤膜的膜通量降低最大,而 50nm 微滤膜的膜通量降低最小;当 SS 浓度进一步增加时,各个膜的膜通量几乎线性地随着 SS 的增加而减小,其中 0.2μm 膜的下降斜率最大,50nm 膜的下降斜率最小,而 0.8μm 膜的下降斜率几乎和 50nm 的相同.尽管 0.2μm 的 -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜和 ZrO<sub>2</sub> 膜的材质不同,但两者的膜通量基本相同,这表明膜通量受微滤膜的材质影响不大.0.8μm 膜和 50nm 膜在过滤原黑液时的稳定通

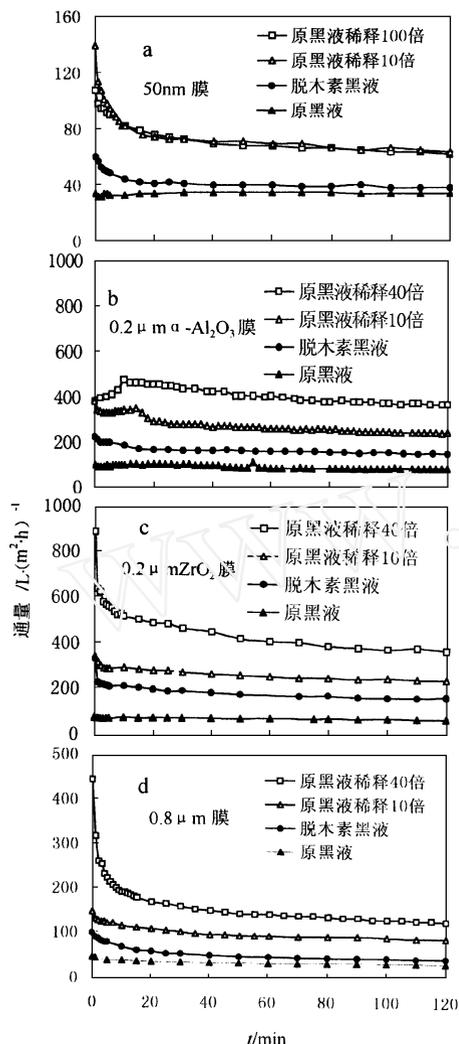


图2 微滤膜过滤不同浓度黑液时通量随时间变化

Fig. 2 Flux as a function of time for different concentrations of black liquor by MF membranes

量分别为  $31\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和  $35\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,  $0.2\mu\text{m}$  的  $\text{ZrO}_2$  膜和  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  膜在过滤原黑液时的稳定通量分别为  $70\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和  $82\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ .  $0.8\mu\text{m}$  膜和  $50\text{nm}$  膜的通量接近但低于  $0.2\mu\text{m}$  的通量, 表明膜孔径不是决定膜通量的唯一因素, 存在合适孔径的微滤膜, 在过滤过程中膜通量最大. 各个微滤膜在不同黑液浓度下的稳定膜通量仅为其清水通量的  $0.7\% \sim 10\%$ . 显然在过滤黑液的过程中产生了严重的

膜污染, 从而引起通量下降, 同时也改变了微滤膜的截留性能, 致使其截留率提高.

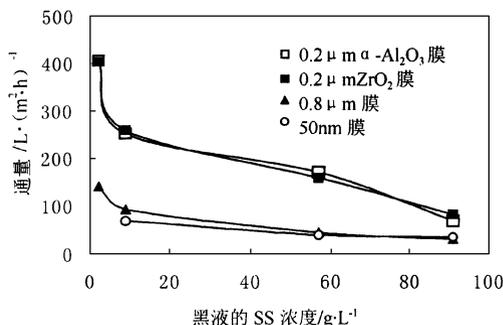


图3 黑液的SS与过滤1h时膜通量的关系

Fig. 3 The relationship between the SS of black liquor and the fluxes after operating 1h

### 2.3 无机微滤膜对聚乙二醇的截留作用

不同条件下测定的木素相对分子质量分布差别较大, 有人测得从黑液中提取的稻麦草木素数均分子量  $14314$ , 重均分子量  $48679$ , 也有人称稻草浆的原本木素的重均分子量仅在  $2500$  左右.<sup>[4,5]</sup> 不管怎样, 单个木素分子的尺寸要比微滤膜的膜孔小  $1 \sim 2$  个数量级, 除非在过滤过程中, 膜孔变小或膜面形成滤饼层, 否则是不可能把木素截留的.

图4表明, 随着膜孔径的增大,  $2\text{g}/\text{L}$  的  $\text{PEG}4000$  溶液使各个微滤膜的通量下降幅度逐渐增大,  $50\text{nm}$  膜受到轻微的污染, 但  $0.8\mu\text{m}$  膜的污染就比较严重了, 其通量为清水通量的  $40\%$ . 对于  $2\text{g}/\text{L}$  的  $\text{PEG}20000$  溶液, 膜通量大幅度降低, 过滤  $1\text{h}$  后各个微滤膜的通量基本保持稳定,  $50\text{nm}$  膜通量为  $53(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 是其清水通量的  $19\%$ ,  $0.2\mu\text{m} -\text{Al}_2\text{O}_3$  膜通量为  $152\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 是其清水通量的  $6.8\%$ ,  $0.2\mu\text{m} \text{ZrO}_2$  膜通量为  $197\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 是其清水通量的  $4.7\%$ ,  $0.8\mu\text{m}$  膜通量为  $70\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 是清水通量的  $1.4\%$ . 根据膜污染发生的部位, 可以将膜污染大致分为2类, 一为外部污染, 发生在膜的表面, 常用滤饼过滤模型 (CFM) 来描述; 二为内部污染, 发生在膜孔内, 内部污染又可以分为2类, 一为微小颗粒吸附在膜孔上, 使膜孔变小, 但膜孔总数不变, 称之为标准孔堵塞模型

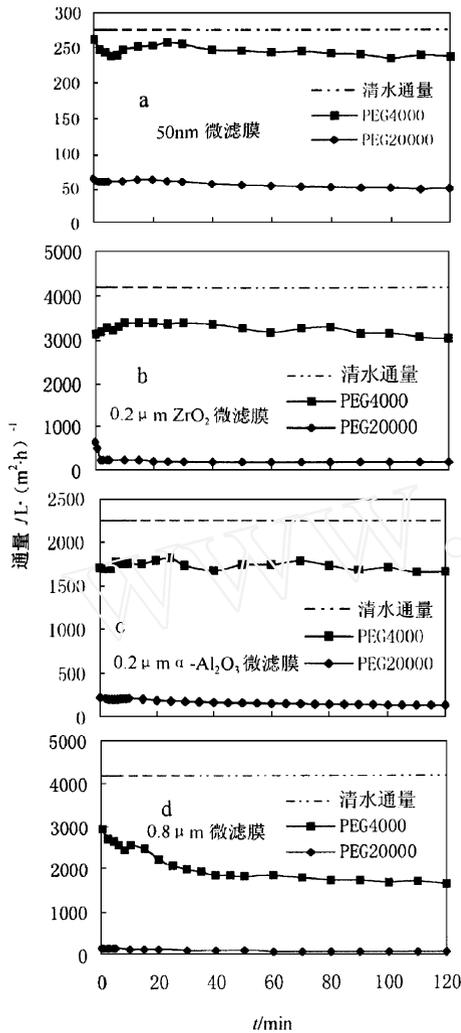


图 4 微滤 PEG 时膜通量随时间变化

Fig. 4 Flux as a function of time for filtrating PEG

表 3 按照膜污染模型对过滤 PEG20000 时膜通量随时间变化的计算结果

Table 3 The calculated results on the flux for filtrating PEG20000 as a function of time by the membrane fouled model

膜	膜孔堵塞模型 PBM		标准孔堵塞模型 SBM		滤饼过滤模型 CFM	
	回归方程	相关性	回归方程	相关性	回归方程	相关性
50nm 微滤膜	$-\ln j = 0.0028 t$	$R^2 = 0.7154$	$j^{-1/2} = 0.0015 t + 1$	$R^2 = 0.7528$	$j^{-2} = 0.0073 t + 1$	$R^2 = 0.8394$
0.2μm $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 微滤膜	$-\ln j = 0.0048 t$	$R^2 = 0.7905$	$j^{-1/2} = 0.0027 t + 1$	$R^2 = 0.8231$	$j^{-2} = 0.0149 t + 1$	$R^2 = 0.8979$
0.2μm ZrO <sub>2</sub> 微滤膜	$-\ln j = 0.0151 t$	$R^2 = -3.4667$	$j^{-1/2} = 0.0103 t + 1$	$R^2 = -2.9353$	$j^{-2} = 0.6255 t + 1$	$R^2 = -1.4793$
0.8μm 微滤膜	$-\ln j = 0.0112 t$	$R^2 = 0.8769$	$j^{-1/2} = 0.0072 t + 1$	$R^2 = 0.9358$	$j^{-2} = 0.0695 t + 1$	$R^2 = 0.995$

(SBM), 二为颗粒将一部分膜孔堵塞, 但剩余的膜孔不受影响, 膜孔总数减小, 称之为膜孔堵塞模型 (PBM). Sondhi 给出了不同膜污染机理下对应的数学方程 (表 2). [6]

表 2 膜污染机理对应的膜通量方程<sup>1)</sup>

机理	方程	回归形式
PBM	$J = \exp(-bt)$	$-\ln j = bt$
SBM	$J = (1 + 2 pt) - 2$	$j^{-1/2} = 1 + 2 pt$
CFM	$J = (1 + 2 ct) - 1/2$	$j^{-2} = 1 + 2 ct$

1) 各个符号意义见文献 [6], 此处从略.

根据给定的数学方程, 对各个微滤膜过滤 PEG20000 时的膜通量随时间的变化进行了回归, 见表 3. 除 0.2μm ZrO<sub>2</sub> 膜的计算结果误差较大外, 其他几种膜的计算结果均表明, 膜污染是以膜的外部污染 (滤饼过滤模型) 为主, 内部污染为辅 (标准孔堵塞模型和膜孔堵塞模型). 与 2.2 的结果相比较, 各个微滤膜过滤 PEG20000 的膜通量小于过滤稀释 40 倍黑液 (SS = 2.3g/L) 时的膜通量, 较接近于过滤脱木素黑液 (SS = 6g/L) 时的膜通量. 这表明, 黑液中有机的平均相对分子质量小于 20000, 微滤膜过滤高浓度黑液时, 膜污染以外部污染为主, 主要原因是膜面形成了滤饼层, 这个过程在很短时间就得以完成, 膜通量和截留性能主要由滤饼层控制; 当过滤低浓度黑液时, 初始阶段可能由于膜孔壁面吸附有机物被缩小引起通量下降, 进而更多的有机物被截留, 在膜面形成滤饼层, 膜的通量和截留性能则由这两者共同控制.

## 2.4 黑液中胶体的粒径分布测定

对稀释 40 倍黑液和其透过液的粒径分布

测定发现, 原液和透过液中的胶体物质处于极不稳定的状态, 粒径分布在不断地发生变化, 有时平均粒径仅为几 nm, 有时甚至高达几百 μm.

黑液是一个强力缓冲溶液,当黑液被稀释 40 倍时,其 pH 值降低为 8.9 左右,碱木素处于极不稳定状态,甚至开始生成沉淀,巨大胶体絮状物的形成,也是膜污染的原因之一.对于高浓度黑液由于颜色很深,无法直接用仪器测定其粒径分布,必须将其稀释.尽管高浓度黑液的 pH 较高(pH=11),但是大量的木素胶体的水力直径也有可能大于微滤膜的膜孔径,从而堵塞膜孔,引起膜通量下降.

### 3 结论

(1) 50nm, 0.2 $\mu$ m 和 0.8 $\mu$ m 的微滤膜对不同浓度的黑液中的木素均有一定的截留作用,对于原黑液木素的去除率可达 85% 以上.

(2) 不同浓度的黑液均能使微滤膜受到严重的污染.膜通量在黑液的 SS 为 2.3 ~ 9g/L 时,随着 SS 浓度的增加而急剧下降,当 SS 浓度继续增加时,膜通量的下降趋势变缓.0.8 $\mu$ m 膜和 50nm 膜在过滤原黑液时的稳定通量分别为 31L/(m<sup>2</sup>·h) 和 35L/(m<sup>2</sup>·h), 0.2 $\mu$ m 的 ZrO<sub>2</sub> 膜和 -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜在过滤原黑液时的稳定通量分别为 70L/(m<sup>2</sup>·h) 和 82L/(m<sup>2</sup>·h).

(3) 2g/L 的 PEG4000 溶液并不能明显降低 50nm 膜和 0.2 $\mu$ m 膜的通量,但却使 0.8 $\mu$ m

膜的通量随时间而衰减. 2g/L PEG20000 溶液能使所有微滤膜的通量大幅度降低,当过滤时间为 1h 时, 50nm, 0.2 $\mu$ m -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.2 $\mu$ m ZrO<sub>2</sub> 和 0.8 $\mu$ m 的膜通量分别为 53L/(m<sup>2</sup>·h), 152 L/(m<sup>2</sup>·h), 197 L/(m<sup>2</sup>·h) 和 70 L/(m<sup>2</sup>·h).

(4) 按照不同的膜污染模型计算结果,膜面形成的滤饼层引起了微滤膜的通量降低和截留性能的提高.木素分子形成的大絮体也是产生膜污染的原因.

### 参考文献:

- 1 张柯,周思毅.造纸工业蒸煮废液的综合利用与污染防治技术[M].北京:中国轻工业出版社,1992.176~201.
- 2 E. W. 马科隆, T. M. 格雷斯科(曹邦威译).最新碱法制浆技术[M].北京:中国轻工业出版社,1998.504~515.
- 3 魏红梅,夏殊,吴震.紫外分光光度法测定硫酸盐木素的研究[J].湘潭大学学报(自然科学版),1998,(4):69~71.
- 4 钱易,郝吉明.环境科学与工程进展——顾夏声教授八十寿辰庆贺文集[C].北京:清华大学出版社,1998.54~61.
- 5 Runcang Sun, Jeremy Tomkinson et al. Characterization of lignins from wheat straw by alkaline peroxide treatment [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67:101~109.
- 6 Sondi R, Y S Lin et al. Crossflow filtration of chromium hydroxide suspension by ceramic membranes: fouling and its minimization by backpulsing[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 174 :111~122.

## 中国科技期刊(环境科学类)影响因子排序表(2000 年度)<sup>1)</sup>

名次	期刊名称	影响因子	总被引频次	名次	期刊名称	影响因子	总被引频次
1	环境科学	0.724	948	16	环境工程	0.353	234
2	中国环境科学	0.721	642	17	生态学杂志	0.302	360
3	自然资源学报	0.619	275	18	化工环保	0.298	175
4	中国环境监测	0.585	198	19	资源科学	0.296	183
5	环境科学研究	0.548	231	20	上海环境科学	0.287	390
6	环境科学学报	0.540	535	21	电镀与环保	0.284	134
7	工业水处理	0.510	384	22	农村生态环境	0.272	113
8	应用生态学报	0.506	586	23	城市环境与城市生态	0.240	111
9	生态学报	0.477	820	24	环境与健康杂志	0.226	153
10	水处理技术	0.435	345	25	四川环境	0.172	49
11	环境污染与防治	0.421	263	26	重庆环境科学	0.163	122
12	海洋环境科学	0.407	203	27	环境保护科学	0.157	48
13	长江流域资源与环境	0.402	120	28	工业用水与废水	0.020	4
14	环境科学与技术	0.380	118	29	J OF ENVIRONMENTAL SCIENCES	0.013	15
15	农业环境保护	0.358	237	30	环境污染治理技术与设备	0.000	2

1) 中国科学技术信息研究所,中国科技期刊引证报告,2001-11.