



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102924728 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201210462326. 7

(22) 申请日 2012. 11. 16

(73) 专利权人 湖南鸿鹰生物科技有限公司

地址 415400 湖南省常德市津市市嘉山工业  
新区

(72) 发明人 王克勤 李洪兵 陈静萍

(74) 专利代理机构 湖南兆弘专利事务所 43008

代理人 杨斌

(51) Int. Cl.

C08H 7/00 (2012. 01)

C02F 9/04 (2006. 01)

审查员 李爽娜

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

改性木质素的制备方法及其在废水处理中的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种改性木质素的制备方法,包括以下步骤:以造纸厂产生的黑液废水为原料,先调节 pH 值至 2~3,然后离心去上清液,洗涤沉淀物;再将沉淀物溶于碱液中, pH 值调至 2~3,然后离心去上清液,洗涤沉淀物,干燥,再采用  $^{60}\text{Co}-\gamma$  进行辐照处理,最后粉碎得到改性木质素。本发明的改性木质素可应用于淀粉糖化酶制剂生产中高蛋白废水的处理,先将废水的 pH 值调节至 8.0~9.0,再投加改性木质素,充分沉降后离心,进行固液分离,分离的液体经活性炭抽滤处理后用于淀粉糖化酶制剂生产中作为循环冷却水,分离后的沉积物作为蛋白饲料使用。本发明具有工艺过程简单、产品性能优异、废水处理成本低且处理效果好等优点。

1. 一种改性木质素在废水处理中的应用,包括以下步骤:

(1)以造纸厂产生的黑液废水为原料,先用酸液调节所述黑液废水的 pH 值至 2 ~ 3,然后离心,去上清液,再用酸液洗涤离心后的沉淀物;

(2)将上述步骤(1)后的沉淀物溶于碱液中,再添加酸将 pH 值调节至 2 ~ 3,然后离心,去上清液,再次用酸液反复洗涤离心后的沉淀物;

(3)将上述步骤(2)后的沉淀物用蒸馏水反复洗涤,最后经过干燥,得到粗提木质素;

(4)采用  $^{60}\text{Co}-\gamma$  对步骤(3)后的粗提木质素进行辐照处理,辐照剂量为 1000kGy ~ 2000kGy,剂量率为 35 kGy/h ~ 40 kGy/h;然后粉碎,得到改性木质素;

(5)取淀粉糖化酶制剂生产中产生的、且经过超滤后的高蛋白废水,用碱液将所述高蛋白废水的 pH 值调节至 8.0 ~ 9.0,再将所述改性木质素投加到调 pH 值后的高蛋白废水中,投加量为 0.1g/L ~ 0.3g/L,充分沉降后离心,然后进行固液分离,分离的液体经活性炭抽滤处理后用于淀粉糖化酶制剂生产中作为循环冷却水,分离后的沉积物作为蛋白饲料使用。

2. 根据权利要求 1 所述的应用,其特征在于:所述步骤(1)中,调节 pH 值用的酸液为浓度 4mol/L ~ 5mol/L 的硫酸溶液,洗涤用的酸液为 0.005mol/L ~ 0.006mol/L 的硫酸溶液。

3. 根据权利要求 1 所述的应用,其特征在于:所述步骤(2)中,所述碱液选用 1mol/L ~ 3mol/L 的 NaOH 溶液,调节 pH 值用的酸液和洗涤用的酸液均为 0.005mol/L ~ 0.006mol/L 的硫酸溶液。

4. 根据权利要求 1 所述的应用,其特征在于:所述离心时的条件为 3000 r/min ~ 4000r/min 的转速离心至少 5min。

5. 根据权利要求 1 所述的应用,其特征在于:所述步骤(3)中,干燥的条件为 110°C ~ 120°C 干燥至少 20h ~ 24h。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的应用,其特征在于:所述高蛋白废水的 pH 值为 3.0 ~ 4.0,所述碱液为质量分数 5% ~ 10% 的氢氧化钠溶液。

7. 根据权利要求 6 所述的应用,其特征在于:所述活性炭抽滤处理时的用量控制在 0.35g/cm<sup>2</sup> ~ 0.5g/cm<sup>2</sup>。

8. 根据权利要求 6 所述的应用,其特征在于:所述充分沉降的时间至少为 0.5h。

9. 根据权利要求 6 所述的应用,其特征在于:所述改性木质素为粉碎至 150 ~ 200 目的改性木质素细粉。

## 改性木质素的制备方法及其在废水处理中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种木质素的制备及应用,尤其涉及一种改性木质素的制备及在废水处理中的应用。

### 背景技术

[0002] 全球用于造纸的植物骨架每年约有 1 亿吨,其中木质素的含量仅次于纤维素,是第二大天然有机物。木质素是工业上唯一能从可再生资源中获取的芳香族化合物,并且无毒、价廉,资源来源丰富。

[0003] 目前,工业上产生的木质素尚未得到有效利用,是一种潜力巨大的可再生资源。例如,造纸工业排放的黑液含有大量木质素,在自然条件下难以降解,黑液中的木质素若不进行处理就直接排放,将造成严重的环境污染。从环境保护和可持续发展战略出发,如果能对这些废弃物中的木质素进行资源化开发,则能达到有效利用资源和治理纸浆黑液的双重目的。

[0004] 另外,生产淀粉糖化酶制剂中超滤的废水是一种中高浓度的高蛋白有机废水,随着酶制剂工业的不断发展,其废水排放量也将持续攀升。为了避免对纳污水体造成水质恶化,除了提高冷却水的循环利用率以降低排放量外,还必须对废水进行有效处理。现有的好氧生物处理对于低浓度的废水有较高的 COD 去除率(可达 90%),但是需要进行大量的投资和场地投放,且能耗较高,受外界环境(温度等)影响较大;而厌氧生物处理的最大缺陷是出水 COD<sub>Cr</sub> 的浓度仍然很高。因此,如何治理淀粉糖化酶的生产废水,并实现环境效益和经济效益的统一,这也成为本领域技术人员所面临的技术难题。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种工艺简单、经济效益好、产品性能优异的改性木质素的制备方法,还相应提供一种工艺过程简单、沉降快速、清除率高、蛋白质回收率高、环境污染少、成本低的改性木质素在废水处理中的应用。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为一种改性木质素的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 以造纸厂(特别是软木造纸厂)产生的黑液废水为原料,先用酸液调节所述黑液废水的 pH 值至 2~3,然后离心,去上清液,再用酸液洗涤离心后的沉淀物;

[0008] (2) 将上述步骤(1)后的沉淀物溶于碱液中,再添加酸将 pH 值调节至 2~3,然后离心,去上清液,再次用酸液反复洗涤离心后的沉淀物;

[0009] (3) 将上述步骤(2)后的沉淀物用蒸馏水反复洗涤,最后经过干燥,得到棕褐色的粗提木质素;

[0010] (4) 采用<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 对步骤(3)后的粗提木质素进行辐照处理,辐照剂量为 1000kGy~2000kGy,剂量率为 35 kGy/h~40 kGy/h;然后粉碎,得到改性木质素。

[0011] 上述的改性木质素的制备方法,所述步骤(1)中,调节 pH 值用的酸液优选为浓度

4mol/L ~ 5mol/L 的硫酸溶液,洗涤用的酸液优选为 0.005mol/L ~ 0.006mol/L 的硫酸溶液。

[0012] 上述的改性木质素的制备方法,所述步骤(2)中,所述碱液优选为 1mol/L ~ 3mol/L 的 NaOH 溶液,调节 pH 值用的酸液和洗涤用的酸液均优选为 0.005mol/L ~ 0.006mol/L 的硫酸溶液。

[0013] 上述的改性木质素的制备方法,所述离心时的条件优选为 3000 r/min ~ 4000r/min 的转速离心至少 5min。

[0014] 上述的改性木质素的制备方法,所述步骤(3)中,干燥的条件优选为 110℃ ~ 120℃干燥至少 20h ~ 24h。

[0015] 作为一个总的技术构思,本发明还提供一种上述制备方法获得的改性木质素在废水处理中的应用,包括以下步骤:

[0016] 取淀粉糖化酶制剂生产中产生的、且经过超滤后的高蛋白废水(pH 值优选为 3.0 ~ 4.0),用碱液(优选为质量分数 5% ~ 10% 的氢氧化钠溶液)将所述高蛋白废水的 pH 值调节至 8.0 ~ 9.0,再将所述改性木质素投加到调 pH 值后的高蛋白废水中,投加量为 0.1g/L ~ 0.3g/L,充分沉降后离心,然后进行固液分离,分离的液体经活性炭抽滤处理后用于淀粉糖化酶制剂生产中作为循环冷却水,分离后的沉积物作为蛋白饲料使用。

[0017] 上述的应用中,所述活性炭抽滤处理时的用量优选控制在 0.35g/cm<sup>2</sup> ~ 0.5g/cm<sup>2</sup>。

[0018] 上述的应用中,所述充分沉降的时间至少为 0.5h (优选为 1h ~ 2h)。

[0019] 上述的应用中,所述改性木质素优选为粉碎至 150 ~ 200 目的改性木质素细粉。

[0020] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0021] (1) 本发明的方法充分利用了现有软木造纸厂产生的黑液(工业废液)资源,为黑液木素资源的回收再利用及可再生能源的开发提供了新的途径;

[0022] (2) 本发明中采用辐照法处理黑液木质素原料,其不仅能够快速改变木质素分子结构,使之具有如酚羟基、羧基、甲氧基等更多的官能团和化学键,大大提高了反应活性,而且为淀粉糖化酶废水快速絮凝沉降创造了更好的条件,废水处理蛋白质回收率达 98%,COD 下降 90%,浊度去除率提高 90%,沉降时间最快缩短到 30min;

[0023] (3) 通过采用本发明制备的改性木质素对特定的工业废水(淀粉糖化酶制剂生产中产生的超滤酸性废水)进行处理,不仅可使该废水回收应用于循环冷却水,而且回收后的蛋白质沉积物可进行再利用(作为饲料等),可进一步降低废水处理成本,提高应用效益。

[0024] 综上,本发明的制备方法及应用不仅过程简单、处理效果好,而且处理成本低,对环境无污染,具有较好工业应用前景。

## 具体实施方式

[0025] 以下结合优选的实施例对本发明作进一步描述,但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0026] 实施例 1:

[0027] 一种本发明的改性木质素的制备方法,包括以下步骤:

[0028] (1) 以软木造纸厂产生的黑液废水作为原料,黑液废水的成分如下表 1 所示,将 10L 的黑液废水用 4mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液调节 pH 值至 2,然后用离心机按 3000r/min 的转速离

心 5min, 去掉上清液, 再用 0.005mol/L  $H_2SO_4$  溶液洗涤离心后的沉淀物, 倒去上清液;

[0029] (2) 将上述步骤(1)后的沉淀物溶于 2mol/L NaOH 溶液中, 再用 0.005mol/L  $H_2SO_4$  溶液调节 pH 值至 2, 用离心机离心, 去掉上清液, 再次用 0.005mol/L  $H_2SO_4$  溶液洗涤离心后的沉淀物 5 次;

[0030] (3) 将上述步骤(2)后的沉淀物用蒸馏水反复洗涤 3 次, 该沉淀物在 110°C ~ 120°C 条件下干燥 24h, 获得干燥后的棕褐色粗提木质素 215.0g;

[0031] (4) 辐照处理: 将上述步骤(3)后的棕褐色粗提木质素经  $^{60}Co-\gamma$  进行辐照处理, 辐照剂量为 1200kGy, 剂量率为 35 kGy/h; 然后粉碎成 200 目的细粉, 得到改性木质素。

[0032] 表 1: 本实施例中软木造纸黑液成分

[0033]

固形物含量(%)	总碱(以 NaOH 计)	无机物(g/L)	有机物(g/L)	pH
7.84	18.67	17.54	48.29	11.5

[0034] 将上述方法制得的改性木质素应用于淀粉糖化酶制剂超滤高蛋白废水的处理, 具体包括以下步骤:

[0035] 取淀粉糖化酶制剂生产中产生的、且经过超滤后的高蛋白废水(pH 值为 3.0 ~ 4.0), 用质量分数为 5% 的 NaOH 溶液将高蛋白废水的调节 pH 值至 9.0, 再将上述制得的本实施例的改性木质素细粉投入到废水中, 投入量为 0.1g/L, 沉降 1 小时后离心, 过滤, 然后进行固液分离, 分离的液体废水经活性炭(0.35g/cm<sup>2</sup> ~ 0.5g/cm<sup>2</sup>) 抽滤处理后用于循环冷却水, 分离后收集的沉积物则加入到蛋白饲料中使用。

[0036] 本实施例中上述淀粉糖化酶制剂超滤高蛋白废水在应用处理前、后的污染物去除效果如下表 2 所示。

[0037] 表 2: 实施例 1 中废水处理前和废水处理后污染物的去除效果

[0038]

处理	浊度	沉降量(g/L)	COD (mg/L)	总 N (mg/L)	pH
废水处理前	0.45	0.26	8314.6	325	3.4
废水处理后的	0.01	1.62	1573.1	7.0	8.0

[0039] 由上表 2 可见, 本实施例中的废水经本发明改性木质素处理后, 浊度、COD 含量及总 N 含量均大幅下降, 沉降量显著增加, pH 值可恢复至中性。

[0040] 实施例 2:

[0041] 将上述实施例 1 制得的改性木质素应用于淀粉糖化酶制剂超滤高蛋白废水的处理, 并以添加未辐照处理木质素组、壳聚糖组和空白组作为对照, 具体包括以下步骤:

[0042] 取淀粉糖化酶制剂生产中产生的、且经过超滤后的高蛋白废水(pH 值为 3.0 ~ 4.0)各 100ml(共四组), 用质量分数为 5% 的 NaOH 溶液将高蛋白废水的调节 pH 值至 9.0, 再将上述制得的本实施例的改性木质素细粉以及其他对照样分别投入到各试验组的废水中, 投入量均为 0.1g/L, 观察各组的自由沉降的时间, 记录后如下表 3 所示, 离心, 过滤, 然后进行固液分离, 分离的液体废水经活性炭(0.35g/cm<sup>2</sup> ~ 0.5g/cm<sup>2</sup>) 抽滤处理后用于循环冷却水, 分离后收集的沉积物则加入到蛋白饲料中使用。

[0043] 表 3: 淀粉糖化酶废水沉降效果对比

[0044]

编号	添加物	沉降后悬浮物	自由沉降时间	添加量
1	空白组	126.0mg/L	无沉降	0.0g/L

2	未辐照处理木质素组	98.0mg/L	24h 后开始沉降	0.1g/L
3	壳聚糖组	45.0mg/L	10min 后开始沉降	0.1g/L
4	辐照改性木质素组	3.0mg/L	5min 开始沉降	0.1g/L

[0045] 由上表 3 可见,相比其他对照组,在本实施例的应用中,沉降后的悬浮物浓度显著低于其余各对照组,且自由沉降时间大大提前,沉降效率大大提高,随之工艺效率也大大提高。

[0046] 实施例 3:

[0047] 将上述实施例 1 制得的改性木质素应用于淀粉糖化酶制剂超滤高蛋白废水的处理,并以添加未辐照处理木质素组、壳聚糖组和空白组作为对照,具体包括以下步骤:

[0048] 取淀粉糖化酶制剂生产中产生的、且经过超滤后的高蛋白废水(pH 值为 3.0 ~ 4.0)各 100ml(共四组),用质量分数为 5% 的 NaOH 溶液将高蛋白废水的调节 pH 值至 9.0,再将上述制得的本实施例的改性木质素细粉以及其他对照样分别投入到各试验组的废水中,投入量均为 0.1g/L,沉降 1h 后,离心,过滤,测定各组的沉降量如下表 4 所示,然后进行固液分离,分离的液体废水经活性碳(0.35g/cm<sup>2</sup> ~ 0.5g/cm<sup>2</sup>)抽滤处理后用于循环冷却水,分离后收集的沉积物则加入到蛋白饲料中使用,并测定各组的蛋白质回收率,如下表 4 所示。

[0049] 表 4:实施例 3 的淀粉糖化酶废水中各种添加物组的对照处理效果

[0050]

编号	添加物	添加量(g/L)	沉降量(g/L)	蛋白质回收率(%)
1	空白组	0.0	0.26	15.8
2	未辐照处理木质素组	0.1	0.38	23.0
3	辐照改性木质素组	0.1	1.62	98.0
4	壳聚糖组	0.1	0.45	27.0

[0051] 由上表 4 可见,相比其他对照组,采用本发明的改性木质素进行应用时,沉降量显著增加,且沉降物中蛋白质的回收率大大提高,这表明本发明的应用充分回收了废水中的有价资源,具有显著的环保效益和经济效益。

[0052] 实施例 4:

[0053] 将上述实施例 1 制得的改性木质素应用于淀粉糖化酶制剂超滤高蛋白废水的处理,并以添加未辐照处理木质素组、壳聚糖组和空白组作为对照,具体包括以下步骤:

[0054] 取淀粉糖化酶制剂生产中产生的、且经过超滤后的高蛋白废水(pH 值为 3.0 ~ 4.0)各 100ml(共四组),用质量分数为 5% 的 NaOH 溶液将高蛋白废水的调节 pH 值至 9.0,再将上述制得的本实施例的改性木质素细粉以及其他对照样分别投入到各试验组的废水中,投入量均为 0.1g/L,充分沉降 1h 后,离心,过滤,然后进行固液分离,分离的液体废水经活性碳(0.35g/cm<sup>2</sup> ~ 0.5g/cm<sup>2</sup>)抽滤处理后用于循环冷却水,分离后收集的沉积物则加入到蛋白饲料中使用,对比应用前高蛋白废水的水质及处理后循环冷却水水质,结果如下表 5 所示。

[0055] 表 5:实施例 4 的淀粉糖化酶废水中各种添加物组的对照处理效果

[0056]

编号	添加物	添加量(g/L)	COD (mg/L)	总 N (mg/L)	pH
1	无	0.0	8314.6	325	3.4
2	未辐照处理木质素组	0.1	7265.9	250.2	8.0
3	辐照改性木质素组	0.1	1573.1	7.0	8.0
4	壳聚糖组	0.1	3895.4	237.3	8.0

[0057] 由上表 5 可见,相比其他对照组,采用本发明的改性木质素进行应用时,处理后废水中的 COD 含量和总 N 浓度均显著低于其他对照组,且 pH 值能保持在中性,废水中污染物的处理效果要明显优于其他各对照组。

[0058] 以上仅是本发明的优选实施方式,本发明的保护范围并不仅限于上述实施例,与本发明构思无实质性差异的各种工艺方案均在本发明的保护范围内。