

红松木烧碱法制浆黑液中木质素 对污染负荷影响*

侯轶,孙起慧,李友明[†]

(华南理工大学轻工科学与工程学院,广东广州 510640)

摘要:为研究蒸煮黑液中木质素对污染负荷影响,研究了红松木片化学浆蒸煮黑液的污染特性及特征污染物,通过紫外-可见光谱法建立了快速测定液相木质素的分析方法及木质素对COD贡献的工作曲线,探究黑液中木质素对总COD污染负荷的贡献.结果表明蒸煮过程中,黑液中含有较高浓度的溶解态有机物,可生化处理性差,成分复杂,主要有机污染物为酚类和有机酸类物质,其中酚类化合物的相对含量高达84.34%;经测定黑液中木质素浓度为 $65.7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,产生 COD_{Cr} 值高达 $93\,640.86\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,占黑液总 COD_{Cr} 含量的51%左右,黑液中木质素对黑液废液污染有较大的贡献.

关键词:黑液;有机污染物;木质素;污染负荷;木质素含量

中图分类号:X793

文献标志码:A

Effect of Lignin in Red Pine Wood Alkaline Pulping Black Liquor on Pollution Load

HOU Yi, SUN Qihui, LI Youming[†]

(School of Light Industry Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Pollution feature and characteristic pollutants in black liquor of red pine chemical pulping were studied to reveal the contribution of lignin in black liquor to pollution load. A UV-visible spectrometry method to determine lignin content in black liquor was established, together with the work curve of the contribution of lignin to the COD content, to explore the contribution of lignin to the COD content. It was found in the cooking process that the concentration of dissolved organic compounds in the black liquor was high with poor biodegradability and complex components. The main organic pollutants include phenolic and organic acid compounds, where the phenolic compounds have up to 84.34% relative concentration. Lignin concentration in black liquor is $65.7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ with produced COD_{Cr} value as high as $93\,640.86\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which accounts for about 51% of the total COD_{Cr} load in black liquor. The results show that lignin is the main source of pollution load for black liquor in traditional chemical pulping industry.

Key words: black liquor; organic pollutants; lignin; pollution load; lignin concentration

* 收稿日期:2017-08-03

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0307901);国家自然科学基金资助项目(21476091,21206046),National Natural Science Foundation of China(21476091,21206046);佛山市科技计划项目(2015AG10011)

作者简介:侯轶(1973-),女,湖南常德人,华南理工大学教授级高级工程师,博士生导师

[†]通讯联系人,E-mail:ymlis@scut.edu.cn

造纸产业是与社会发展和国民经济关系密切的原材料产业,但造纸行业用水量大、污染负荷高。废水排放量约占工业废水总排放量的10%,仅次于化工、钢铁工业,对环境造成极大污染。造纸废水主要来源三部分,其中蒸煮黑液占据90%的污染负荷^[1],传统蒸煮反应历程主要包括脱木质素和部分碳水化合物降解反应,现阶段处理碱法蒸煮黑液的方法主要有碱回收法、化学絮凝法^[3]、物理处理技术^[4-6]、生物处理技术^[7-9]以及多项技术联用法等。碱回收法是碱法蒸煮黑液治理中最成熟的处理方式,但由于受纤维原料、黑液提取工艺和设备等因素影响,黑液提取率一般在80%~98%之间,残留的黑液将随着洗选漂过程进入废水系统,造成较大的环境污染,对COD、BOD、AOX及其毒性产生贡献^[10-11],大幅度加大末端废水治理的难度与强度。由于目前关于残留黑液中液相木质素和碳水化合物对废液污染负荷的定量贡献没有较清晰的研究,因此制浆造纸行业中对废液污染的控制还是以末端治理技术的开发为主,而忽视了从工艺源头减少污染,因此研究蒸煮黑液中液相木质素对污染负荷的影响对环境保护和解决造纸废水治理问题具有重要的现实意义。

本文以红松木为原料,采用碱法蒸煮,采用常规分析、色谱-质谱联用技术,研究了红松木片化学浆蒸煮黑液的污染特性及特征污染物,同时利用紫外-可见光谱法,测定黑液中木质素含量,进而探究黑液中木质素对总COD、BOD含量的贡献。

1 实验和方法

1.1 实验材料、仪器与试剂

1.1.1 实验材料

采用改进的美国M/K609-2-10型计算机控制蒸煮器对红松木进行烧碱法蒸煮。蒸煮条件如表1所示。蒸煮结束后收集黑液和浆料,待冷却后分别存放于带磨口的玻璃瓶中和密封袋中。浆料性质,即卡伯值、黏度、白度的测定参照相关标准和文献^[12]规定进行。

表1 蒸煮条件
Tab. 1 Cooking conditions

原木种类	绝干浆质量/kg	用碱量(NaOH计)	液比	蒸煮后浆料重量/kg
松木	3.6	30%	1:5	14.64

注* 室温升到170℃用时90 min,在170℃保温3.5 h,得率:41.35%

1.1.2 实验仪器

PB-10型pH计(德国Sartorius公司); DR2800和DR6000型分光光度计、BOD TrakTM II型生化培养仪(美国HACH公司); Agilent 5973型气相色谱-质谱分析仪(美国Agilent公司)。

1.1.3 实验试剂

实验所用化学试剂二氯甲烷、正己烷、无水硫酸钠、氢氧化钠、三氯甲烷、醋酸、吡啶、乙醚、3,5-二硝基水杨酸、酒石酸钾钠、结晶酚、亚硫酸钠均为分析纯,均产自天津市科密欧化学试剂有限公司。

3,5-二硝基水杨酸溶液配制。称取6.3 g 3,5-二硝基水杨酸(DNS)和262 mL 2 mol·L⁻¹ NaOH溶液加入酒石酸钾钠热溶液中(182 g酒石酸钾钠溶于500 mL去离子水),再加5 g结晶酚和5 g亚硫酸钠搅拌溶解。冷却后定容至1 000 mL,储存于棕色瓶,放置72 h后使用。

1.2 实验方法

1.2.1 黑液分析预处理

黑液经0.45 μm滤膜过滤,进行化学耗氧量(COD)、生物耗氧量(BOD)、色度的检测。

水样经液-液萃取后进行气相色谱-质谱联用(GC-MS)检测,萃取步骤如下:取三份10 mL经0.45 μm滤膜过滤的黑液,一份不调pH值,其余两份分别调节至pH为7和12后置于分液漏斗中。在黑液中加入20 mL二氯甲烷,用力振荡20 min,静置分层,取出有机相;对分离的黑液再加入40 mL二氯甲烷萃取二次,合并上述两种pH值黑液萃取得到的各有机相,向有机相中均匀加入无水硫酸钠脱水,放在通风厨里面自然蒸发至10 mL,加入50 mL正己烷进行反萃取,自然蒸发至5 mL,供GC-MS分析用。

1.2.2 黑液检测分析方法和GC-MS分析条件

取100 mL黑液进行黑液相对密度、pH值、总固形物含量、灰分的测定,这四项项目的测定参照相关标准和文献^[12]规定进行。COD采用重铬酸钾法^[13]测定,BOD采用5日生化培养法^[13]测定。色度采取铂钴比色法用DR2800型分光光度计测定^[13]。

气相色谱-质谱分析仪型号为Agilent 5973。色谱柱为30 m×0.25 mm DB-5毛细管柱,载气为He,流量为1 mL·min⁻¹,进样量为1 μL,分流比为1:1,进样口温度250℃,检测温度280℃,初始温度60℃,升温速率10℃·min⁻¹,溶剂延迟5 min。质谱条件:电子轰击能量为70 eV,质量扫描范围为

33~500 amu,检索谱库为 NIST08 谱库。

1.2.3 木质素标准样品制备及木质素含量测定

1)木质素的粗提及纯化.采用酸析方法分离黑液中的木质素.首先用稀硫酸调节溶液至 pH 为 6,离心分离,收集沉淀,再用稀硫酸调节残液至 pH 为 3,离心分离,收集沉淀,并用稀硫酸洗涤上层液体,然后离心,重复操作 2~3 次,取离心后沉淀物置于 70 °C 真空干燥箱烘干,用研钵研碎,制得粗木质素.然后先将粗木质素溶于 140 mL 吡啶-醋酸-水(体积比 9:1:4)体系中,用 150 mL CHCl₃ 萃取,静置 3 h 分层后摇荡,再次分层后,分出下层溶有木质素的有机层.上层溶液中加入 120 mL CHCl₃ 再次萃取,摇荡后静置,待分层后分离出下层的有机层.合并两次萃取液,移至 1 000 mL 无水乙醚中,在搅动下沉淀出木质素来,将沉淀出的木质素用乙醚洗涤,至无吡啶味为止.置于 P₂O₅ 的真空干燥器中干燥,得到浅灰色精制木质素.

2)木质素含量测定^[14].取黑液稀释适当倍数,然后取稀释液 5 mL 和 DNS 溶液 2 mL 至比色管中,加去离子水定容至 20 mL,以稀释 10 倍 DNS 溶液为参比,于 530 nm 处^[13]测定稀释样吸光度值,根据木质素标准溶液浓度与吸光度之间线性关系曲线计算黑液中木质素含量.

1.2.4 黑液中木质素对 COD 含量贡献的测定

已知黑液中木质素浓度,根据木质素浓度与其贡献的 COD、BOD 值关系曲线计算黑液中木质素对总 COD、总 BOD 含量的贡献.

2 结果与讨论

2.1 浆料性质和黑液分析

红松是松科松属的常绿乔木,主要分布在我国小兴安岭、长白山林区.本论文所用红松木片原料化学成份如表 2 所示,其主要成分含有纤维素、木质素、半纤维素、聚戊糖等,其中木质素的含量较高为 30.90%.

表 3 为红松木化学浆浆料性质和蒸煮黑液分析.由表 3 可知,由高用碱量蒸煮后,黑液固形物含量为 18.39%,黑液的 COD_c和 BOD₅均较高,COD_c高达 170 000 mg · L⁻¹,BOD₅高达 40 000 mg · L⁻¹,表明黑液中含有较高浓度的溶解性有机物,黑液 BOD₅/COD_c约 0.23,表明黑液中含有大量的微生物无法直接利用和降解的有机物,可生化降解性较差.碱法制浆蒸煮过程中,大部分木质素和一些碳

水化合物发生降解,这些降解物是黑液中有有机污染物的主要来源,也是黑液中 COD 和 BOD 的主要贡献者.黑液的颜色高达 20 多万,外观颜色很深,成棕黑色,表明黑液中存在大量的发色基团,这些发色基团被认为是木质素在蒸煮过程中与蒸煮化学品发生反应结构发生变化产生的^[15-16].蒸煮制得的浆料卡伯值为 27.6,黏度为 734 mg · L⁻¹,白度为 34.32%.

表 2 红松木片的主要化学组成
Tab. 2 Main chemical composition of red pine wood

化学成分	含量/%	化学成分	含量/%
水分	8.79	聚戊糖	4.29
热水抽提物	1.44	综纤维素	75.73
纤维素	42.19	酸溶木质素	30.53
半纤维素	33.54	酸不溶木质素	0.37
灰分	0.46		

表 3 化学浆蒸煮浆料性质和黑液分析
Tab. 3 Chemical pulp cooking pulp properties and the analysis of black liquor

蒸煮黑液分析项目	结果	浆料性质分析项目	结果
黑液相对密度/(g · cm ⁻³)	1.09	卡伯值	27.6
总固形物/%	18.39	黏度/(mL · g ⁻¹)	734
灰分/%	8.37	白度/%	34.32
pH	13.25		
COD/(mg · L ⁻¹)	182 461		
BOD/(mg · L ⁻¹)	42 132		
BOD/COD	0.23		
色度/C. U.	206 400		

2.2 气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 分析

图 1 为气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 分析离子流图,表 4 为通过气相色谱-质谱联用分析检测到的黑液中的主要有机物种类及其相对含量,其中采用

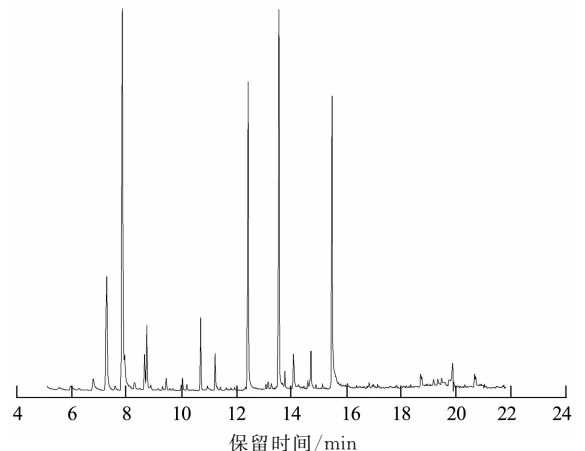


图 1 黑液的 GC-MS 色谱图
Fig. 1 GC-MS chromatogram of black liquor

NIST2008 和 WILEY07 标准质谱库对主要的吸收峰检索定性,采用峰面积归一化法确定各成分的相对质量分数.由图 1 和表 4 可知,黑液中有有机物成分较复杂,检测到的可挥发性有机物主要包括苯酚类、有机酸类等.其中愈疮木酚、香草醛、乙酰香草酮、高香草酸四种酚类物质含量总和达 72.39%,是蒸煮黑液中主要的污染物,这是因为蒸煮制浆其本质为将木质素从原料中分离的过程,木质素是由苯丙烷

结构单元通过醚键和碳-碳键连接而成的高分子化合物,在蒸煮过程中,在碱性条件下,木质素大分子中引入亲液性的基团,木质素大分子结构单元间发生碱化断裂、C 分子键断裂、醚键断裂^[17-18]等,降解为低分子量的降解产物.由于木质素结构单元本身就具有酚羟基,因为羟基的亲水性,木质素在降解时容易生成酚类物质而溶解在碱性体系中.

表 4 蒸煮黑液中主要有机污染物及其相对含量
Tab. 4 Main organic pollutants in cooking black liquor and its relative content

峰号	保留时间	有机物	相对分子量	相对含量/%
1	6.983	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	112.13	1.28
2	7.278	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3,4	126.15	7.93
3	7.847	Phenol, 2-methoxy-	124.14	26.98
4	7.933	Mequinol	124.14	1.99
5	8.293	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	126.15	0.5
6	8.658	Phenol, 2-(methylthio)-	140.20	1.5
7	8.739	2H-Pyran-2-one, 4-methoxy-6-methyl	140.14	2.68
8	9.447	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	138.16	0.51
9	10.038	1,2,3-Benzenetriol	126.11	0.7
10	10.199	Pyrazole-5-carboxylic acid	224.43	0.75
11	10.699	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	152.19	2.6
12	11.225	2-Methoxy-4-vinylphenol	150.17	1.55
13	12.428	Vanillin	152.15	14.72
14	13.550	Ethanone,1-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)-	166.17	17
15	13.765	Butylated Hydroxytoluene	220.35	0.6
16	14.076	Homovanillyl alcohol	168.19	2.68
17	14.715	2,4-Dihydroxy-3-methylpropionophenone	180.24	1.84
18	15.483	Benzeneacetic acid,4-hydroxy-3-methoxy-	182.17	13.69
19	18.748	n-Hexadecanoic acid	283.54	0.5

2.3 黑液中木质素的含量及其对 COD 的贡献

2.3.1 溶解木质素测定工作曲线

准确称量精制木质素 1.000 g 溶于常温 50 mL DNS 溶液,用去离子水定容至 500 mL,制得浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的木质素标准溶液.向比色管中加入不同体积的木质素标准液,用稀释 10 倍后 DNS 溶液定容 10 mL,配制成不同木质素含量的溶液,在波长 530 nm 处,用稀释 10 倍 DNS 为参比测定吸光度值,以木质素浓度为横坐标,吸光度值为纵坐标作图,得到木质素标准溶液浓度与吸光度之间线性关系曲线,见图 2.由图 2 可知,在 DNS 溶剂体系中,530 nm 处的吸光度与溶解的木质素质量有较好的线性关系,可以用来进行液相木质素的定量分析.

将黑液以 DNS 为溶剂稀释合适倍数后测定其 530 nm 处的吸光度值,按标准工作曲线计算出黑液中木质素浓度为 $65.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.根据黑液质量 14.64 kg,黑液中固形物比重 18.39%,黑液中灰分

比重 8.37%,计算出黑液中有有机物总量为 1 466.93 g,木质素总量为 882.40 g,木质素总量占有有机物总量的 60.15%,可以看出木质素降解物是黑液有机物的主要来源.

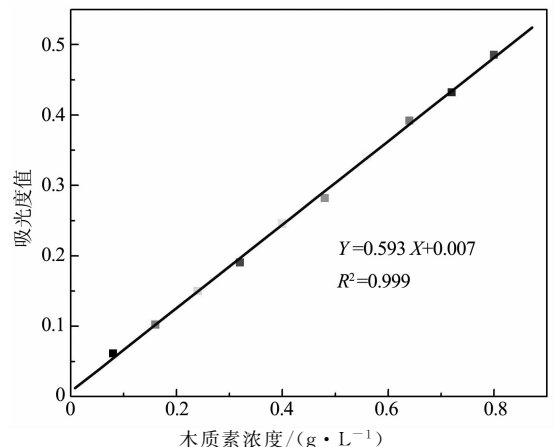


图 2 吸光度值与木质素浓度关系曲线
Fig. 2 Absorption luminosity values and lignin concentration curve

2.3.2 黑液中木质素对总 COD、BOD 含量的贡献

准确称量精制木质素 1.000 g 溶于常温 50 mL DNS 溶液,用去离子水定容至 500 mL,制得浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的木质素标准溶液.为扣除 DNS 溶剂对 COD 的贡献,同时取常温 50 mL DNS 溶液,用去离子水定容至 500 mL,制得 DNS 标准液.准确量取不同体积的木质素标准溶液,以去离子水稀释定容,制得不同浓度的木质素标准溶液,同时量取相同体积的 DNS 标准溶液按同样的方法进行稀释定容,测定不同浓度的木质素标准溶液和 DNS 溶液的 COD_{Cr} 差值、 BOD_5 差值,如表 5 所示.以木质素浓度为横坐标,以木质素标准溶液和 DNS 溶液的 COD_{Cr} 差值为纵坐标作图,得到木质素浓度与其贡献的 COD_{Cr} 值关系曲线,如图 3 所示.以木质素浓度为横坐标,以木质素标准溶液和 DNS 溶液的 BOD_5 差值为纵坐标作图,得到木质素浓度与其贡献的 BOD_5 值关系曲线,如图 4 所示.

表 5 不同木质素含量的木质素标准溶液及不同浓度 DNS 溶液的 COD_{Cr} 、 BOD_5 差值

Tab. 5 Difference values of COD_{Cr} and BOD_5 between lignin and DNS solution with different concentration

组别	木质素浓度 /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD_{Cr} 差值 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD_5 差值 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	0.08	124.18	27.11
2	0.10	149.6	31.56
3	0.12	172.23	36.2
4	0.14	193.29	42.5
5	0.16	222.25	48.2
6	0.18	254.47	52.2
7	0.2	284.47	56.87
8	0.22	330.51	61.93

由图 3 可以看出,线性回归方程的相关系数接近 1,曲线线性关系良好,那么我们可以根据黑液中木质素浓度,按照标准工作曲线计算出黑液中木质素对 COD_{Cr} 含量的贡献为 $93\ 640.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,贡献量占总 COD_{Cr} 含量的 51.30%. 同样,依据图 4 标准工作曲线可以计算出木质素含量对 BOD_5 含量的贡献为 $16\ 836.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,贡献量占总 BOD_5 含量的 39.96%. 木质素贡献的 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值为 0.18. 综上可以得出,黑液中木质素降解物不但对环境污染负荷有较大的贡献,并且难生物降解,表明木质素本身存在着一定浓度的对微生物有抑制作用的物质,本论文研究的酸提木质素取自于红松木烧碱法蒸煮黑液,木质素中对微生物产生抑制作用的物质应该来自于木质素降解产生的低分子量脂肪酸、芳香族化合物等木质素降解产物,已有研究^[19-20]表明

这些物质难生物降解、对生物具有毒性,因此对微生物产生了抑制作用.同时木质素降解物更是 AOX (可吸附有机氯) 的来源.所以木质素成为废水处理急需解决的问题,需要进一步探究.

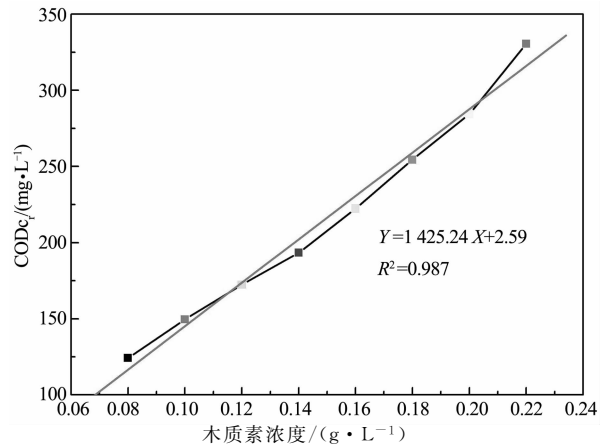


图 3 木质素浓度与 COD_{Cr} 含量关系曲线
Fig. 3 Relation curve of lignin concentration and COD_{Cr} content

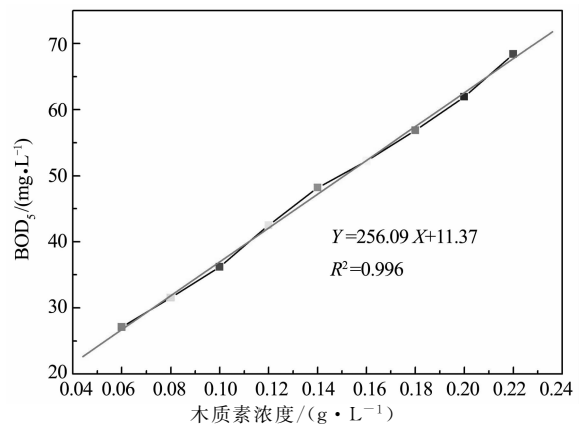


图 4 木质素浓度与 BOD_5 含量关系曲线
Fig. 4 Relation curve of lignin concentration and BOD_5 content

3 结论

1) 红松木片经过碱性蒸煮后,蒸煮黑液固形物含量占 18.39%,灰分含量占 8.37%. 蒸煮浆料卡伯值为 27.6,粘度为 $734 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,白度为 34.32%,黑液含有较高浓度溶解态有机物.黑液 COD_{Cr} 含量高达 $18\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, BOD_5 含量高达 $40\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;黑液可生化性差, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 为 0.23,表明黑液中存在一定浓度的对微生物有抑制作用的物质;黑液中存在大量的发色基团和助色基团,使黑液色度很深,外观上呈棕褐色.

2) 黑液中有机物成分较复杂,检测到的可挥发性有机物主要包括苯酚类、有机酸类等.其中愈疮木

酚、香草醛、乙酰香草酮、高香草酸四种酚类物质含量总和达 72.39%，是蒸煮黑液中主要的污染物。

3) 采用酸提法，从黑液中粗提木质素进行精制。利用紫外可见分光光度法测定黑液中木质素浓度为 $67.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。建立木质素浓度与其贡献的 COD_{Cr} 值关系曲线以及木质素浓度与其贡献的 BOD_5 值关系曲线，计算得出木质素含量对 COD_{Cr} 含量的贡献为 $93\,640.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，贡献量占总 COD_{Cr} 含量的 51.30%；木质素含量对 BOD_5 含量的贡献为 $16\,836.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，贡献量占总 BOD_5 含量的 39.96%。木质素贡献的 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值为 0.18。黑液中木质素降解物不但对环境污染负荷有较大的贡献，并且难生物降解。

参考文献

- [1] 苏维丰, 柴立元, 王云燕. 造纸黑液综合治理的研究进展[J]. 工业水处理, 2014, 24(11): 4-8.
SU W F, CHAI L Y, WANG Y Y. Study on comprehensive treatment of black liquor in papermaking progress[J]. Industrial Water Treatment, 2014, 24(11): 4-8. (In Chinese)
- [2] LEI L R, CHEN S Y, LI Y M. Effect of biological treatment on characteristics of soluble organic compounds in hardwood KP bleaching effluent [J]. Bioresources, 2013, 8(3): 4349-4358.
- [3] 扬州市环保局. 化学絮凝法在工业有机污水处理中的应用[J]. 工业水处理, 1991, 11(3): 11-13.
Environmental Protection Bureau of Yangzhou City. Application of chemical flocculation in industrial organic waste water treatment[J]. Industrial Water Treatment, 1991, 11(3): 11-13. (In Chinese)
- [4] WALLBERG O, JONSSON A S, WIMMERSTEDT R. Ultrafiltration of Kraft black liquor with a ceramic membrane[J]. Desalination, 2003, 156(1): 145-153.
- [5] WALLBERG O, JONSSON A S, WIMMERSTEDT R. Fractionation and concentration of kraft black liquor lignin with ultrafiltration [J]. Desalination, 2003, 154(2): 187-199.
- [6] RICHARONCHAIKUL V, HICKS A L, FREDERICK W J. Carbon and char residue yields from rapid pyrolysis of kraft black liquor [J]. Bioresource Technology, 2001, 77(2): 131-138.
- [7] BUZZINI A P, PIRES E C. Cellulose pulp mill effluent treatment in an upflow anaerobic sludge blanket reactor [J]. Process Biochemistry, 2002, 38(2): 707-713.
- [8] OLSSON J, WESSMAN D, ZACCHI G. Vapour-liquid partition of volatile organic compounds in kraft black liquors [J]. Nordic Pulp & Paper Journal, 2000, 15(4): 266-274.
- [9] SUMATHI S, PHATAK V. Fungal treatment of bagasse based pulp and paper mill wastes [J]. Environmental Technology, 1999, 20(1): 93-98.
- [10] LEI L R, LI Y M. Study on environmental materials with application of ozone-based technologies in removal of characteristic pollutants in pulp and paper effluents [J]. Advanced Materials Research, 2013, 700: 35-40.
- [11] 张晓昱, 任拥政, 章北平. 白腐菌-厌氧菌-好氧菌三段式处理蒸煮黑液工艺研究[J]. 给水排水, 2003, 29(11): 38-41.
ZHANG X Y, REN Y Z, ZHANG B P. Study on three-stage treatment of black liquor by white rot fungi-anaerobic bacteria and aerobic [J]. Water Supply and Sewerage, 2003, 29(11): 38-41. (In Chinese)
- [12] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 110-116.
SHI S L, HE F W. Pulp and paper analysis and testing[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2003: 110-116. (In Chinese)
- [13] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998: 351-365.
State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring and analysis methods [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1998: 351-365. (In Chinese)
- [14] 卜令习, 鲁杰, 杨瑞丰, 等. 紫外-可见光谱法测定黑液中木质素含量[J]. 化工学报, 2010, 61(12): 3267-3269.
BU L X, LU J, YANG R F, *et al.* Determination of lignin in black liquor by ultraviolet-visible spectrophotometry[J]. Journal of Chemical Industry, 2010, 61(12): 3267-3269. (In Chinese)
- [15] LEIVISKO T, NURMESNIEMI H, PÖYKIÖ R, *et al.* Effect of biological wastewater treatment on the molecular weight distribution of soluble organic compounds and on the reduction of BOD, COD and P in pulp and paper mill effluent[J]. Water Research, 2008, 42(14): 3952-3960.
- [16] GHOREISHI S M, HAGHIGHI M R. Chromophores removal in pulp and paper mill effluent via hydrogenation biological batch reactors[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 127(1/3): 59-70.
- [17] HARVIR S, SINGH S V. Studies on chlorination followed by reaction with sodium sulphite[J]. Cellulose Chemical Technology, 1988, 27: 417-429.
- [18] TEWARI H C, SINGH S V. Studies on nitration followed by reaction with sulfite and carbonate [J]. Cellulose Chemical Technology, 1988, 22: 531-536.
- [19] LEACH J M, THAKORE A N. Toxic constituents in mechanical pulping effluent [J]. Tappi Journal, 1976, 59: 129-132.
- [20] ROY-ARCAND, ARCHIBALD F. Selective removal of resin and fatty acids from mechanical pulp effluent by ozone [J]. Water Research, 1996, 30(5): 1269-1279.