

用受亚铁及腐殖质污染的水造纸 对纸质的影响

廖海秋 陆长青

(中国科学院南京土壤研究所)

前几年,我们受某造纸厂的委托,对该厂用受腐殖质及铁污染的水生产的纸张质量进行了调查和研究,现简报如下。

一、材料和方法

(一)供试水 全部水样都采自纸厂主要供水源及经处理后的水。

(二)分析方法 水样中的有机碳(C)量及COD(化学耗氧量)用费尔恩消煮法测定,水样经电析纯化后测含碳量并折算为富里酸含量;水的光学性质采用可见、紫外、荧光光谱等。水色度用721型分光光度计比色。(波长为350nm)。水样的含铁量用邻菲罗啉比色法测定。各种元素用元素分析仪、等离子光谱、离子色谱等仪器。供研究用的造纸原料均为加拿大的木纸浆,未加任何增白剂填料。

二、结果与讨论

(一)水质调查

某纸厂主要用水系取自长江。该区段由于受航道淤塞的影响封闭成为一个夹江,在枯水期间很少得到长江主航道水的补给和稀释,再加之受市区的工厂和生活污水及纸厂自身废水(草料码头、麦草腐解形成的富里酸和黑液中碱性木素)的影响,水质污染严重,主要表现在以下几个方面:

1. 含盐量大

分析表明,水中阴离子组成以硫酸盐和氯化物为主。其中又以硫酸盐最多,较长江的主航道水高15倍,氯化物高10倍,但重碳酸盐含量与主航道的水相仿。碱度一般为2毫克当量左右。阳离子组成中钠离子增加10—20倍左右。全盐量在0.55—0.85毫克/升左右。比长江主航道江水高出2.5—4倍(表1)。

表1结果表明,某纸厂受污染的水中除 HCO_3^- 与长江主航道水相仿外,其它离子含量均超过长江主航道水,有明显污染现象,尤其是硫酸盐和氯化物的污染更为严重。

2. 含金属离子

对水的分析结果表明,有8种元素含量大于1mg/L(表2),它们分别是铁、钾、铝、锰、硅、钙、钠和镁,其中铁和锰是两个显色元素。该厂用水中铁含量最高一般在10mg/L,

表1		某纸厂用水的盐分组成							
采样期 (年、月、日)	pH	电导率 (Sm^{-1})	全盐 (mg/L)	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{K}^+ + \text{Na}^+$
1986.1.16	6.95	0.093	823	171	19.0	277	85.6	8.5	108
1986.1.11	6.59	1.024	852	170	11.8	318	91.9	10.8	14.1
1986.1.16	6.95	0.0642	64.2	170	68	235	84	10.0	75
1986.3.15	7.28	0.084	566	110	54	237	80	14	71
1986.8.28	7.63	0.030	385	112	102	46	16.6	9.4	95.7
1985.3.4	—	0.076	—	—	636	180	68.3	11.0	—
1986.3.13自来水	—	0.028	218	120.8	11.5	22.0	38.0	8.0	9.4
1986.9.16主航道	—	—	189	124	5	14	32.4	18	6.9

表2 某纸厂用水中8种元素的含量 (1986.1.11分析)			
元素	mg/L	元素	mg/L
铁	8.8	砷	8.9
钾	8.0	钙	92
铝	2.46	钠	133
锰	1.72	镁	11.0

且随季节而变(变幅为4—26mg/L),主要以亚铁形态存在。表3所列的10种重金属元素中,铁锰含量较高,显然,它们系受工业废水的影响所致。

3.含腐殖质

经对该厂用水的光学性质的测定,其红外、紫外、可见和萤光光谱与土壤及由稻草所

表3		某纸厂用水中的重金属元素含量($\mu\text{g/L}$)									
采样期 (年 月 日)	pH	铜	锌	钴	镍	铅	钼	铬	钒	铁	锰
1985.12.23	7.04	0.003	0.16	0.001	0.006	0.011	—	0.004	—	0.7	1.51
1986. 1.6	6.59	0.028	0.36	0.029	0.02	0.022	0.007	0.027	0.042	12.6	2.02
1.11	6.59	0.001	0.31	—	—	—	—	0.006	—	8.86	2.29
1.16	6.95	—	0.04	—	0.005	0	0.004	0.013	—	1.47	1.84
2.4	6.84	0.011	0.043	0.16	—	0.043	0	0.039	0.004	8.56	2.25
2.18	6.70	0.002	0.041	—	0.009	0.027	0.003	0.007	0.005	4.67	1.65
2.26	6.90	0.220	0.11	0.037	0.010	0.025	0.008	0.003	0.003	26.3	2.03
3.5	7.13	0	0.049	0	0.005	0.027	0	0.06	0	5.16	1.40
6.2	—	0.007	0.155	0.029	0.005	0.057	0.009	0.007	0.043	8.53	0.93
6.4	—	0.007	0.11	0.031	0.004	0.050	0	0.004	0.033	13.92	1.23
8.27	—	0.017	0	0.020	0.007	0.055	0.011	0.012	0.031	4.8	0.374
8.28	7.23	0.018	0	0.013	0.005	0.052	0.008	0.011	0.025	2.84	0.37

新形成的腐殖质相似,表明水中含有相当数量的腐殖质。水的吸收光度也随pH值升高和负电性增强而增大。且随波长增大而吸光度减小,在紫外—可见波长(280、350nm)附近有特征吸收。但水的光密度、浊度随放置时间延续而有所减弱,表明水有一定自净作用。但自净后的水其收。光学性质依然与腐殖质相似。可见,腐殖质是该厂用水中又一重要的污染物。

1.含络合态铁

分析表明,该厂用水中的铁主要以亚铁离子存在,因而导致水的浊度和色度的易变性,常呈胶状体。而亚铁一经氧化,则形成氢氧化铁($\text{Fe}(\text{OH})_3$)。但水中约有20—40%的铁呈络合态,含量一般在2—4mg/L左右。而且其所占比例随铁含量的降低而增多。看来,该纸厂

水源中亚铁含量高，不仅与工厂排放有关，可能还与水中含还原性物质有关。已有研究表明，腐殖酸的酚基是铁的电子给体。当酚氧化为醌、铁得电子，而形成亚铁。可见，该厂用水的呈色污染物质除铁和锰离子外，还有络合态铁。由于络合态铁极为稳定，不易氧化。以致用经典的处理水的方法不易将其除去，而使水呈色，导致纸质发黄，白度降低。

(二)水质对纸质的影响

为了检验铁、锰离子及络合态铁等物质是否是导致纸质下降的主要原因,我们以新鲜自来水为对照,与用8种方法处理的工厂用水进行比较(表5)。结果经多元回归分析,水的色度(X_1),络合态铁(X_2)、亚铁(X_3)、锰(X_4)和纸白度(Y_2)之间的多元回归方程为： $y = 86.94 - 0.186x_1 - 8.50 \times 10^{-2} x_2 - 5.64x_3 - 1.81x_4$ ，各物质的单位含量对纸白度的影响程度是铁>锰>色度>络合态铁。但实际上影响纸白度的作用大小决定各种因子的系数及其含量的多少。铁含量多(1—23.6mg/L)系数大,且影响水色度和浊度,故铁对纸白度的影响最大，是导致纸白度下降的主要因子。各因子对纸白度的影响在逐步回归分析中也得到证实。逐步回归方程为 $y = 78.44 - 7.41x_3$ ，此式相关系数为 $r = 0.8821$ ，标准差 $S = 9$ ，F值概率为 $0.003 < 0.01$ 达到99%可信度,故亚

表5 铁、锰、色度和络合态铁对纸质的影响

N_0	色度 x_1	络合态铁 x_2	亚铁 x_3	锰 x_4	纸白度 y
1	67	50.0	6.30	1.48	34.9
2	35.5	40.6	1.62	1.52	52.5
4	41	55.3	0.63	1.48	65.8
5	4	37.0	0.14	0.84	80.5
6	33	40.3	0.41	1.78	75.5
7	3	18.2	0.24	0.91	84.0
8	2.5	11.2	0.17	0.716	83.2
9	36	41.9	0.23	1.53	81.8

铁(x_3)是影响纸白度的主要因子。腐殖质的影响系数虽小，但含量甚高。且有络合作用及还原作用等。故腐殖质是仅次于亚铁的影响因子。锰的含量不多(1—2mg/L)系数远低于亚铁，不是影响纸白度的主要因子。

多次(31次)纸样试验结果也表明，纸白度(y)与水中铁含量(x)关系有如下的经验方程： $y = 79.92 - 8.93x$ ， $n = 31$ ， $r = -0.9369$ ，P值概率 ≤ 0.001 ，可信度99.9%。显示出纸白度与亚铁含量呈反相关，即水中亚铁含量愈高，纸白度愈低，水中每含1mg/L铁，纸白度即下降9.0度。而水中铁含量(y)与水色度(x)的关系为： $x = 21.2y + 5.08$ 、即水中每1mg/L铁，水的色度增高26度。而水色度达10度，纸白度则下降4.2度。由此可见,铁对纸白度的影响比水的色度更为显著。总之，水中亚铁和腐殖质等是影响纸质下降的主要污染物质。