

生物质气化工艺废水特征及预处理实验研究*

谢建军^{1,2,3†}, 陈程远^{1,2,3,4}, 杨文申^{1,2,3}, 郎 林^{1,2,3}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;

3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:对生物质气化中试现场产生的废水进行了水质及水量特征分析,针对生物质气化工艺废水固体颗粒含量高、有机物浓度高、难生化降解、废水增量少的特点,采取减压蒸馏及芬顿氧化对生物质气化废水进行预处理。实验结果表明,在85~90℃、真空度-0.07~-0.095 MPa减压蒸馏条件下,废水COD、NH₄-N脱除率分别为74.38%、94.46%;在Fe²⁺-H₂O₂体系中,考察了H₂O₂与废水质量比、H₂O₂与Fe²⁺摩尔比、反应时间、H₂O₂浓度对COD、NH₄-N、TOC、TN等的影响,当H₂O₂与废水质量比为8.40%时,可将减压蒸馏蒸出液COD从2.05×10⁴ mg/L降至4.11×10³ mg/L, NH₄⁺-N从143 mg/L降至11.1 mg/L。

关键词: 生物质; 气化; 废水处理; 蒸馏; 氧化

中图分类号: TK6

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2095-560X.2020.03.006

Experimental Study on Characteristics and Pretreatment of Wastewater from Biomass Gasification Process

XIE Jian-jun^{1,2,3}, CHEN Cheng-yuan^{1,2,3,4}, YANG Wen-shen^{1,2,3}, LANG Lin^{1,2,3}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;

3. Guangzhou Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Analysis of quality and quantity of the waste water generated from the pilot biomass gasification plant were performed. According to the characteristics of high solid particle content, high organic matter concentration, difficult biodegradation, and small increase of waste water in the biomass gasification process, vacuum distillation and Fenton oxidation were used to pre-process the biomass gasification wastewater. Experimental results showed that under the conditions of 85-90℃ and vacuum degree of -0.095 - -0.07 MPa, the COD and NH₄-N removal efficiencies were 74.38% and 94.46% respectively. In the Fe²⁺-H₂O₂ system, the effects of factors such as the mass ratio of H₂O₂ to wastewater, the molar ratio of H₂O₂ to Fe²⁺, the reaction time, and the concentration of H₂O₂ on COD, NH₄-N, TOC, and TN were investigated. When the mass ratio of H₂O₂ to wastewater was 8.40%, the COD of the distilled wastewater under reduced pressure was reduced from 2.05×10⁴ mg/L to 4.11×10³ mg/L, and NH₄-N was reduced from 143 mg/L to 11.1 mg/L.

Key words: biomass; gasification; wastewater treatment; distillation; oxidation

0 引 言

生物质气化技术需配套净化、余热回收工艺以提高燃气洁净度并增加能量利用效率。燃气净化及余热利用设备如水喷淋塔、余热回收锅炉等通常以水为介质,高温粗燃气与之直接或间接接触进行净化或换热,在这些过程中水往往循环使用。但随循

环次数增加,水体中逐渐混入大量粉尘、飞灰和焦油,水质由此变差。循环水中特征污染物^[1]为有机污染物、挥发酚、NH₃-N、固体颗粒,属难降解高浓度有机废水;且经历循环后水温维持在50℃~60℃,较高温度导致无组织排放少量恶臭气体。危害用水设备的顺利运行且污染现场工作环境。因此亟需开展生物质气化工艺废水处理研究。

* 收稿日期: 2020-03-18

修订日期: 2020-04-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(51576200); 广东省基金重大培育项目(2017B030308002)

† 通信作者: 谢建军, E-mail: xiejj@ms.giec.ac.cn

煤气化废水与生物质气化产生的废水具有一定相似性,其处理方法可作为借鉴参考^[2-5]。综合起来,针对此类废水的处理有物理、化学与生物法。物理处理法^[6-7]主要有萃取、吸附、膜分离等。化学处理法^[7-9]是指利用化学反应来处理废水的方法,包括化学沉淀法、焚烧法、化学氧化法、等离子体氧化法等,经上述处理可满足排放的要求。生物法^[10-12]是在无氧或有氧条件下,废水中的有机物作为相关微生物的营养物质而被氧化分解,从而降低废水中有机物浓度来达到净化的目的。

生物质气化废水组成区别于煤气化废水,前者含有大量的焦油、粉尘等杂质^[13]。其中含有的化合物数量达 300 多种,多为单环、多环芳烃;粉尘是半焦、灰分、残炭的总称。因此,生物质气化废水净化有其独特性和复杂性^[14-16]:生物质气化废水是液固混合悬浊液,所含有机物浓度是煤气化废水的数倍,处理起来难度很大;新增废水量较少,且可生化降解性能差,不适宜采用生化处理法。

现阶段缺乏对生物质气化废水水质成分特性分析数据,更无针对性的简单且有效的处理手段。本文拟对生物质气化试验现场产生的废水进行水质水量分析,并以生物质气化废水为对象,进行减压蒸馏、芬顿氧化预处理实验研究,探索废水中化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 等的最佳预处理条件。实验结果得到的较洁净废水一方面可作为燃气净化及余热回收设备的循环回用补充水,另一方面亦可降低后续生物处理的进水负荷,为开发生物质气化废水深度净化工艺提供基础数据。

1 实验部分

1.1 实验水样

实验使用的废水水样取自生物质气化试验现场的储水池。储水池与粗燃气水喷淋塔、余热回收锅炉等相连,生物质气化工艺配套公用工程的排水、循环回用水经混合池混合后储存于此。废水呈深棕色,并混有较多黑色颗粒物而相对黏稠。

1.2 废水处理方法

废水预处理实验包括减压蒸馏、芬顿氧化两步骤贯操作,具体如下。

1.2.1 减压蒸馏

减压蒸馏实验装置包括旋转蒸发仪、恒温水浴锅、低温冷却水循环泵和真空泵 4 个主要部分。减

压蒸馏实验步骤如下:①将低温冷却水循环泵开启,设置水温 5°C ,并连接旋转蒸发仪;②在抽滤装置上滤去废水中的大颗粒固体杂质;③取过滤后的废水 150 mL,置入旋转蒸发仪的蒸馏瓶;④连接真空泵,加热恒温水浴锅的水浴温度至 $70^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$;⑤设置旋转速率为 $50 \sim 100 \text{ r/min}$;⑥将蒸馏瓶置入恒温水浴,并设置真空度开始蒸馏。待实验完毕后留置蒸出液及蒸余液,测定各项水质指标,并记录旋转蒸发时间、蒸出液与蒸余液体积。蒸出液继续经芬顿氧化处理;蒸余液含碳量较高,具有一定的热值,可与生物质原料混合后送入气化炉气化。

1.2.2 芬顿氧化

芬顿氧化指以 H_2O_2 为氧化剂,对废水中的还原态化合物进行无选择性氧化,以去除 COD 等污染物的过程。 Fe^{2+} 离子存在时可强化 H_2O_2 的氧化能力^[7]。实验过程为将 1.2.1 节减压蒸馏实验得到的清液 20 mL 倒入平底烧杯,加入 FeSO_4 粉末,再用磁力搅拌子搅拌至完全溶解后,加入 H_2SO_4 溶液将蒸馏清液的 pH 值调为 $2 \sim 4$,混合均匀后再缓慢加入 H_2O_2 常温搅拌反应若干小时,随即加入少量 NaOH 溶液将 pH 调节到 10 左右,并在 70°C 水浴中反应 2 h,以使 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 离子完全沉淀。然后在 8000 r/min 转速下离心沉淀 5 min,取上清液二次离心后,再在 70°C 水浴里反应 1.5 h,以确保未完全反应的 H_2O_2 被 NaOH 分解。

1.3 分析方法

利用 HACH DR3900 分光光度计分别采用消解比色法、水杨酸法^[17]测定废水中的 COD 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量。在测定 COD 之前,需将废水于 150°C 下采用 HACH DRB200 消解反应仪消解 2 h。

采用德国 Elementar 仪器公司 Vario TOC 分析仪测定水样中的溶解性总有机碳(total organic carbon, TOC)和总氮(total nitrogen, TN)。测定前需对样品进行预处理,以避免其中的强碱腐蚀测试仪器。样品预处理过程如下:①加入适量色谱纯磷酸,将样品中的 NaOH 中和,使呈弱酸性;②将样品稀释至一定浓度,使其在仪器上的响应正好处于事先标定好的工作曲线区间内;③利用水相纳滤滤膜将样品过滤,避免样品中固体颗粒损坏仪器。

经过预处理后,先用样品冲洗 TOC 分析仪约 2 min,待分析仪信号稳定后即可进样;利用事先做好的标准曲线进行定量计算,扣除空白样数值,并

根据稀释倍数进行换算，即可得 TOC、TN 含量，结果以 mg/L 表示。

2 结果与讨论

2.1 生物质气化工工艺废水特征

2.1.1 水量特点

位于广东省某地的生物质气化试验现场采用固定床将生物质气化得到可燃气。该气化炉最大加料量为 1 500 kg/h，负荷在 30%~100%之间连续可调。

进入气化炉的生物质原料通常含 5%~30%水分，部分参与生物质的水蒸气气化反应被消耗，其余水分则呈气态混入高温粗燃气中；此外，原料中 H 组分被氧化后，也以水蒸气的形式存在于粗燃气。

这些水蒸气经后续的粗燃气余热回收及水喷淋净化后，最终流入储水池。这两部分水是构成生物质气化工工艺废水增加量的主要来源。

循环水在水喷淋塔、间接换热器内与温度较高的粗燃气换热而被加热至 60℃左右，由于水喷淋塔底部的水封、澄清池、储水池与大气相通，循环水可能蒸发并逃逸到周围的大气环境，从而导致总水量减少。因此整个工艺的废水量是否增加，与水蒸发、水冷凝、生物质水蒸气气化反应、气温、晴雨天气等气象因素，或增加盖板等封闭措施有关。

生物质气化原料为玉米秸秆颗粒、松木树皮颗粒与废纸，加料量约 500 kg/h，连续运行的每天 9:00 记录澄清池水位，计算得到废水增量。结果见表 1。

表 1 生物质气化工工艺循环水总量与增加量

Table 1 Total amount and increase of circulating wastewater for biomass gasification process

日期	原料	含水量 / %	含灰量 / %	循环水总量 / (m ³ /h)	废水增量 / (m ³ /d)
第 1 天	秸秆颗粒	6.51	20.39	69.92	/
第 2 天	秸秆颗粒	6.51	20.39	71.73	1.81
第 3 天	秸秆颗粒	6.51	20.39	72.43	0.70
第 4 天	松木树皮颗粒	14.81	4.45	75.38	2.95
第 5 天	废纸	4.95	5.40	74.05	-1.33
第 6 天	废纸	4.95	5.40	74.44	0.39

由表 1 可见，在 6 天连续运行过程中，试验装置系统循环水总量为 69.92~75.38 m³/h，废水增加总量为 4.52 m³。所使用的几种原料水分在 5%~15%之间，其中烧秸秆颗粒（含水量 6.5%）时，水分增加较缓慢；当烧含水量 14.8%的树皮颗粒时，水量增加较明显；接着改烧废纸（含水量 5%）后，废水

总量增加不明显甚至有小幅下降，表明原料含水量对废水增量影响较大。

2.1.2 水质特点

取储水池中的废水进行挥发酚、TN、NH₄-N、五日生化需氧量（BOD₅）、COD 等水质参数分析，结果见表 2。

表 2 生物质气化工工艺废水水质分析结果

Table 2 Analysis of wastewater from biomass gasification

污染物	生物质气化废水 / (mg/L)	煤焦化废水* / (mg/L)	废水二级排放标准（GB8978-1996） / (mg/L)
挥发酚	1.81×10 ³	2.50×10 ³ ~5.00×10 ³	0.5
TN	2.74×10 ³	/	/
NH ₄ -N	2.58×10 ³	2.00×10 ³ ~5.00×10 ³	25
硫化物	5.70×10 ⁻²	/	/
BOD ₅	9.61×10 ³	/	30
COD	8.00×10 ⁴	0.50×10 ³ ~2.50×10 ³	150
石油类	9.56	/	/
TOC	3.53×10 ⁴	/	30
重碳酸盐	3.79×10 ³	/	/

注：*指煤焦化废水的一般普遍结果。

由表 2 可见，生物质气化工工艺废水水质有如下特点：①有机物浓度较高，COD 值为 8.00×10⁴ mg/L，

远大于煤炭焦化废水；②含挥发酚 1.81×10³ mg/L，其含量高、毒性大，不利于大部分生化细菌的生长；

③所含挥发酚、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 与煤焦化废水基本处于相同数量级水平; ④计算得到 BOD_5/COD 值为 0.12, 表明该废水可生化降解性能较差 (<0.30)。

2.2 废水预处理实验

2.2.1 减压蒸馏

本节考察蒸发温度、真空度、旋转速率等因素对废水减压蒸馏过程的影响。实验发现, 提高蒸发温度和真空度, 均可使废水蒸发速度加快, 从而减少处理时间, 并得到较多的蒸出液。当废水含灰量较高时, 起始沸腾需要相对较高的真空度; 当废水 COD 较高时, 起始沸腾可在较低的真空度下进行。最佳实验条件为温度 $85 \sim 90^\circ\text{C}$ 、真空度 $-0.07 \sim -0.095 \text{ MPa}$ 、旋转速率 $50 \sim 100 \text{ r/min}$ 。在此条件下, 150 mL 废水经旋转蒸发 $30 \sim 60 \text{ min}$ 后, 得到的蒸馏清液呈较澄清透明的淡黄色。取原废水、蒸出液进行 COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TN、TOC 分析, 结果如图 1 所示。

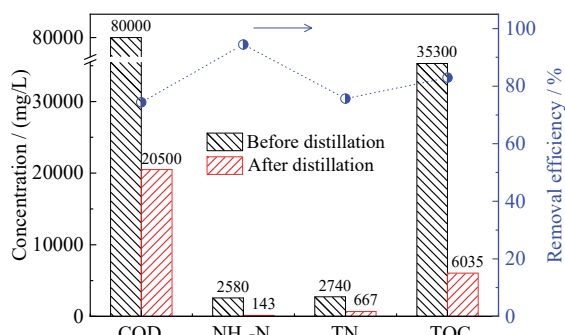


图1 原废水与减压蒸馏蒸出液的水质参数对比

Fig. 1 Comparison of water quality parameters between raw wastewater and distilled from vacuum distillation

由图 1 可见, 经过减压蒸馏, 废水 COD 含量从 $8.00 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 下降为 $2.05 \times 10^4 \text{ mg/L}$, COD 脱除率为 74.38%; 蒸余液 COD 含量 $3.00 \times 10^5 \text{ mg/L}$ 。蒸馏清液的其他水质参数如 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TN、TOC 的脱除率超过 75%, 尤其是 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量, 从 $2.58 \times 10^3 \text{ mg/L}$ 下降至 143 mg/L , 降低幅度达 94.46%, 可能与废水中的铵盐受热后更易以 NH_3 的形式逃逸有关。这表明减压蒸馏具有较好的清污分离效果。

实验还发现, 蒸余液与蒸馏清液体积 (分别为 22 mL、120 mL) 之和略小于原废水体积。这主要是如下两方面的原因: ①部分液体残留在冷凝管及容器壁无法完全回收; ②由于冷凝效率所限, 可能部分物质如水及低沸点有机物等未被全部冷凝, 被真空泵的负压所带出而损失。

2.2.2 芬顿氧化

取 2.2.1 节减压蒸馏清液进行芬顿氧化预处理研究, 考察了 H_2O_2 与蒸馏清液质量比、 H_2O_2 与 Fe^{2+} 摩尔比、反应时间、 H_2O_2 浓度等因素对 COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TOC、TN 等脱除率的影响。

(1) H_2O_2 与蒸馏清液质量比的影响

在 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的摩尔比 1:1、 H_2O_2 与蒸馏清液的质量比 2.10%~33.50%、反应时间 8 h 条件下, 考察了 H_2O_2 与蒸馏清液的质量比的影响。实验过程中发现, 取 30% H_2O_2 加入到蒸馏清液 30 s 后, 开始冒出气泡, 约 1 min 后水面上的泡沫开始消失, 此时溶液从淡黄色变成红褐色, 且放热剧烈, 用手触摸烧杯壁能察觉明显的温升, 表明有机物被氧化并伴随 CO_2 析出; 约 1 h 后, 溶液再次变为酒红色至砖红色, 这表明 Fe^{2+} 被氧化成为了 Fe^{3+} 。图 2 给出了 H_2O_2 与蒸馏清液质量比对 COD、TOC、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TN 浓度的影响。

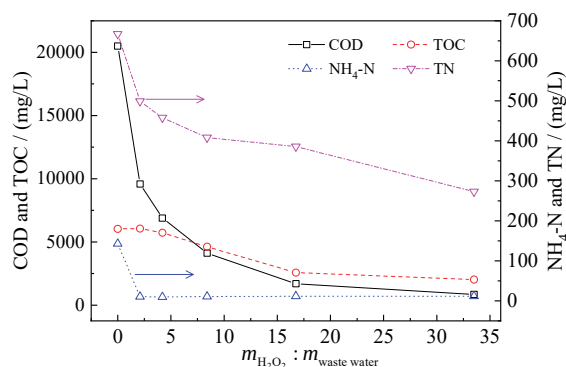


图2 H_2O_2 与蒸馏清液质量比对 COD、TOC、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TN 浓度的影响

Fig. 2 Effect of mass ratio of H_2O_2 to distilled liquid on concentrations of COD, TOC, $\text{NH}_4\text{-N}$, and TN

H_2O_2 产生自由氧的半反应如下:



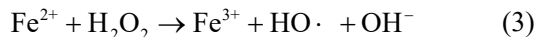
$\text{O} \cdot$ 能将有机物无选择性地氧化, 尤其是可对含苯环的物质氧化矿化, 因此理论上 H_2O_2 与蒸馏清液质量比越高越好。由图 2 可见, 随 H_2O_2 加入量增加, 蒸馏清液 COD、TOC、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TN 均出现不同程度的下降。当加入 2.10% 的 H_2O_2 后, 蒸馏清液 COD、TOC、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量均急剧下降, 其中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的含量下降至 10.5 mg/L , 下降趋势最为明显, 但 TN 的含量基本保持不变; 随 H_2O_2 加入量继续增加, COD、TOC、TN 等的含量进一步下降, 并最终达到稳定值。总体而言, 当 H_2O_2 与蒸馏清液的质量比从 2.10% 增

加到 33.50%, COD、TOC 从最初的 2.05×10^4 mg/L、 6.04×10^4 mg/L 分别下降至 843 mg/L、 2.02×10^3 mg/L; $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TN 从 143 mg/L、667 mg/L 分别降至 11.6 mg/L 与 273 mg/L, 下降幅度很明显。这表明 H_2O_2 是良好的废水氧化剂, 且氧化性能的高低与 H_2O_2 加入量的大小呈明显的正相关关系。

由图 2 计算得到, H_2O_2 与蒸馏清液的质量比为 33.50% 时, 出现 COD、TOC、TN 脱除率最大值, 分别为 95.89%、66.53% 和 59.06%。在所研究的实验范围, $\text{NH}_4\text{-N}$ 脱除率则介于 91.89% ~ 92.66% 之间, 基本保持不变。由图 2 还可得出, 上述 4 种污染物被 H_2O_2 氧化的难易程度顺序为 $\text{NH}_4\text{-N} > \text{COD} > \text{TN} > \text{TOC}$ 。这可能与特征污染物的氧化-还原反应电位及初始浓度有关。为降低 H_2O_2 使用成本, 最佳 H_2O_2 与蒸馏清液质量比以 8% ~ 15% 为宜。

(2) H_2O_2 与 Fe^{2+} 摩尔比的影响

Fe^{2+} 离子存在时可强化 H_2O_2 的氧化能力, 由于 Fe^{2+} 离子可与 H_2O_2 反应生成氧化能力更强的 $\text{HO}\cdot$ 自由基:



因此, 较高的 Fe^{2+} 浓度有利于脱除污染物, 但 H_2O_2 浓度过高可能会使 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} , 从而抑制 $\text{HO}\cdot$ 自由基的生成。本节研究 H_2O_2 与 Fe^{2+} 摩尔比对蒸馏清液中几种典型污染物脱除率的影响。在实验过程中, 恒定 30% H_2O_2 质量与蒸馏清液质量的比值为 8.40% 不变, 并通过改变 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的加入质量来调节 Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比至 0.13 ~ 2.00 之间, 搅拌反应持续 8 h 后考察蒸馏清液中 COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TOC、TN 等污染物的脱除率。实验结果如图 3。

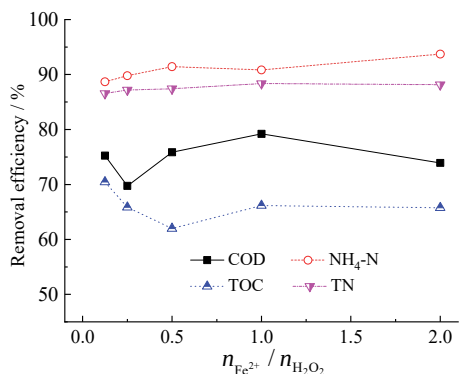


图 3 Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比对 COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TOC、TN 脱除率的影响

Fig. 3 Effect of molar ratio of Fe^{2+} to H_2O_2 on removal efficiencies of COD, $\text{NH}_4\text{-N}$, TOC and TN

由图 3 可见, 随 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比上升, $\text{NH}_4\text{-N}$ 与 TN 脱除率呈现单调递增的规律, 但提高幅度不大; 而 COD 及 TOC 的脱除率则出现先降低后上升的变化趋势。综合考虑 COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TOC、TN 这 4 种特征污染物的脱除性能, 最佳的脱除率出现在 Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比为 1.0 的情形, 在此条件下, COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TOC、TN 脱除率分别为 79.21%、90.84%、66.16% 和 88.37%, 这与理论计算的结果相一致^[8]。

(3) 反应时间的影响

对于给定的化学反应而言, 随反应进行, 反应物浓度会不断降低, 反应速率因而也变得越来越慢。该情形下反应速率虽慢但化学反应还在继续进行, 因此反应物尚在消耗, 产物得率亦随之缓慢上升。然而从废水处理工程实践的角度, 往往希望能在较短的时间里得到最佳的反应效果。因此本节考察了废水芬顿氧化反应时间对污染物脱除率的影响。

在 H_2O_2 与蒸馏清液质量比为 33.50%、 H_2O_2 与 Fe^{2+} 摩尔比为 1.0 条件下, 分别反应到第 8 h 和第 21 h 后取样, 分析蒸馏清液 COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TOC、TN 含量并计算其脱除率, 实验结果见图 4。由图 4 可见, 将反应时间从 8 h 延长到 21 h, 对提高 COD 及 $\text{NH}_4\text{-N}$ 脱除率并无帮助, 但可大幅度提高 TOC 与 TN 的脱除率, 这可能和 COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 与 H_2O_2 的氧化-还原反应速率较快有关, 即反应在 8 h 内已达化学平衡, 因此蒸馏清液中 COD 及 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度基本保持不变。而 TOC、TN 较 COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 更难被 H_2O_2 氧化, 因此延长反应时间有利于提高 TOC、TN 脱除率。

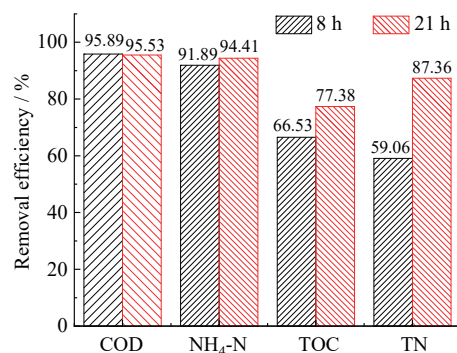


图 4 H_2O_2 与蒸馏清液的质量比为 33.50% 时反应时间对 COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TOC、TN 脱除率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the removal efficiencies of COD, $\text{NH}_4\text{-N}$, TOC and TN when the mass ratio of H_2O_2 to distilled liquid was kept at 33.50%

(4) H_2O_2 浓度的影响

生物质气化废水组成复杂, 化学活泼性各异, 既有结构简单的脂肪酸, 也有较稳定的烷基、甲氧基苯, 还有多种酚类化合物, 它们与 H_2O_2 的反应速率也有差别。由于 H_2O_2 在 Fe^{2+} 作用下分解成羟基自由基 $\text{HO}\cdot$ 的速度很快, $\text{HO}\cdot$ 具有很高的电负性或亲电性, 如果在废水中搅拌不充分、或局部区域 $\text{HO}\cdot$ 过剩的情况下, 可能发生 $\text{HO}\cdot$ 与其他物质分子之间的湮灭反应, 从而降低特征污染物的脱除效率。因此本节考察了 H_2O_2 的质量浓度对特征污染物脱除率的影响。

实验过程中保持 H_2O_2 与蒸馏清液的质量比为 8.40%、 Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比为 0.25, 改变 H_2O_2 的质量百分比浓度 (10% ~ 30%), 反应 8 h 后, 取样分析并计算蒸馏清液特征污染物的脱除率。结果如图 5 所示。

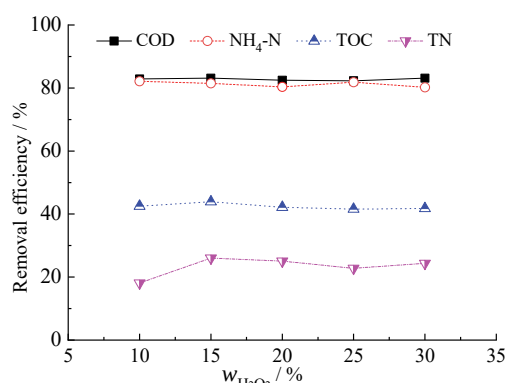


图5 H_2O_2 浓度对 COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TOC、TN 脱除率的影响
Fig. 5 Effect of H_2O_2 concentration on removal efficiencies of COD, $\text{NH}_4\text{-N}$, TOC and TN

由图 5 可见, 将 H_2O_2 的质量百分比浓度从 10% 提高到 30%, COD、TOC、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的脱除率基本保持不变, 分别为 82.8%、81.2%、42.4%; TN 脱除率略有上升, 从 18.1% 提高到 24.3%。这表明改变 H_2O_2 浓度对上述几种特征污染物脱除率的影响不大。

3 结 论

对生物质气化试验现场产生的废水进行了水质水量分析, 并进行了废水减压蒸馏、芬顿氧化预处理实验研究, 结论如下:

(1) 生物质气化工艺废水 COD 为 8.00×10^4 mg/L, 具有有机物浓度高、可生化降解性差、水量小的特点。

(2) 在 85 ~ 90°C、真空度 -0.07 ~ -0.095 MPa 条件下进行废水减压蒸馏, 得到较澄清的蒸馏清液, 其体积约为原废水的 90%; COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 脱除率分别为 74.38%、94.46%。蒸余液含碳量较高, 可直接回气化炉进行气化。

(3) 芬顿氧化过程中将 H_2O_2 (30% 质量浓度) 与蒸馏清液的质量比从 2.10% 提高到 33.50%, 污染物脱除率上升; 当 H_2O_2 与蒸馏清液质量比为 8.40%, 可将 COD 从 2.05×10^4 mg/L 降至 4.11×10^3 mg/L, $\text{NH}_4\text{-N}$ 从 143 mg/L 降至 11.1 mg/L。经处理后废水的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 已满足国家污水排放二级标准, 但 COD 尚需进一步处理。

参考文献:

- [1] GRABER A, SKVARC R, JUNGE-BERBEROVIĆ R. Elimination of phenols, ammonia and cyanide in wash water from biomass gasification, and nitrogen recycling using planted trickling filters[J]. Water science & technology, 2009, 60(12): 3253-3259. DOI: 10.2166/wst.2009.728.
- [2] 何绪文, 张斯宇, 何灿. 焦化废水深度处理现状及技术进展[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(1): 100-107.
- [3] 韦朝海, 廖建波, 胡芸. 煤的基本化工过程与污染特征分析[J]. 化工进展, 2016, 35(6): 1875-1883. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2016.06.029.
- [4] 韦朝海. 煤化工中焦化废水的污染、控制原理与技术应用[J]. 环境化学, 2012, 31(10): 1465-1472.
- [5] ZHANG W, WANG C A, LI G Y, et al. TG analysis and kinetic study of organic constituents in wastewater from coal-gasification process[J]. Asia-pacific journal of chemical engineering, 2017, 12(3): 406-414. DOI: 10.1002/apj.2083.
- [6] 张培, 张小平, 兰永辉, 等. 活性炭纤维吸附处理模拟焦化废水尾水[J]. 化工进展, 2012, 31(12): 2786-2790. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2012.12.035.
- [7] 欧阳曙光, 冯驰, 刘兆越, 等. 膜过滤结合 Fenton 法处理焦化废水的实验研究[J]. 现代化工, 2019, 39(4): 162-165. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2019.04.036.
- [8] 王文冬, 武少伟, 王利军, 等. 芬顿氧化-絮凝沉淀处理焦化废水应用研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(2): 94-97. DOI: 10.16796/j.cnki.1000-3770.2020.02.019.
- [9] 殷旭东, 李德豪, 毛玉凤, 等. 铁碳微电解/ H_2O_2 耦合类 Fenton 法预处理高浓度焦化废水[J]. 环境工程学报, 2016, 10(1): 212-216.
- [10] 蒙小俊, 李海波, 曹宏斌, 等. 焦化废水活性污泥细菌菌群结构分析[J]. 环境科学, 2016, 37(10): 3923-3930. DOI: 10.13227/j.hjks.2016.10.034.
- [11] TIAN S, QIAN C, YANG X S. Biodegradation of biomass gasification wastewater by two species of *Pseudomonas* using immobilized cell reactor[J]. Applied biochemistry and biotechnology, 2006, 128(2): 141-147. DOI: 10.1385/ABAB:128:2:141.
- [12] ZHOU X, LI Y X, ZHAO Y, et al. Pilot-scale anaerobic/anoxic/oxic biofilm process treating coking wastewater[J].

- Journal of chemical technology and biotechnology, 2013, 88(2): 305-310. DOI: 10.1002/jctb.3832.
- [13] JESWANI H, MUKHERJI S. Treatment of simulated biomass gasification wastewater of varying strength in a three stage rotating biological contactor[J]. Chemical engineering journal, 2015, 259: 303-312. DOI: 10.1016/j.cej.2014.07.135.
- [14] 田沈, 钱城, 刘莹, 等. 生物质气化洗焦废水 COD 和毒性化合物的高效降解[J]. 太阳能学报, 2006, 27(10): 1027-1031. DOI: 10.3321/j.issn:0254-0096.2006.10.012.
- [15] 曾中华, 潘贤齐, 吕永兴, 等. 生物质气化废水处理工艺分析比较[J]. 现代化工, 2009, 29(S2): 227-230, 232. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2009.s2.062.
- [16] 张文华, 田沈, 钱城, 等. 生物质气化发电厂洗焦废水生物处理的中试研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(6): 994-998. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2004.06.009.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

作者简介:

谢建军 (1976-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事固体燃料洁净利用研究。

陈程远 (1994-), 女, 硕士研究生, 主要从事生物质气化废水处理实验研究。