

# 生物质煤气废水氨氮脱除的研究

张文华<sup>1</sup>, 袁玮<sup>1</sup>, 周江菊<sup>1</sup>, 吴创之<sup>2</sup>, 杨秀山<sup>3</sup>

(1. 凯里学院生物科学技术系, 贵州 凯里 556000; 2. 中科院广州能源研究所, 广东 广州 510070;  
3. 首都师范大学生命科学学院, 北京 100037)

**[摘要]** 生物质煤气废水是一种新出现的高浓度氨氮有机废水。作者采用化学沉淀法去除该废水中的氨氮, 研究了不同沉淀剂、pH、温度和搅拌时间对氨氮去除效果的影响。结果表明,  $MgCl_2 + Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  明显优于其他沉淀剂组合。当  $n(Mg^{2+}):n(NH_4^+):n(PO_4^{3-})=1:1:1$ , pH 10.0、温度 30 °C、搅拌时间 30 min 时, 废水中的氨氮质量浓度从处理前的 222 mg/L 降到 17 mg/L, 去除率为 92.3%。

**[关键词]** 化学沉淀; 生物质气化; 洗焦废水; 氨氮去除

**[中图分类号]** X703.5 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2007)04-0051-04

## Study on the removal of ammonia-nitrogen from biomass gasification wastewater

Zhang Wenhua<sup>1</sup>, Yuan Wei<sup>1</sup>, Zhou Jiangju<sup>1</sup>, Wu Chuangzhi<sup>2</sup>, Yang Xiushan<sup>3</sup>

(1. Department of Biological Science and Technology, Kaili College, Kaili 556000, China;  
2. Institute of Energy Resources, China Academy Science, Guangzhou 510070, China;  
3. College of Life Science, Capital Normal University, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The biomass gasification wastewater is a new type of organic wastewater with high concentration ammonia-nitrogen. In order to remove ammonia-nitrogen from this wastewater, chemical precipitation process has been carried out. The effects of the different types and dosage of precipitants, pH, temperature and stirring time on the removal of ammonia-nitrogen are investigated. The results show that  $MgCl_2 + Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  is significantly better than other combination. When  $n(Mg^{2+}):n(NH_4^+):n(PO_4^{3-})$  is 1:1:1, pH is 10.0, temperature is 30 °C and stirring time is 30 min, after the wastewater, whose ammonia-nitrogen contents was 222 mg/L, was treated, the ammonia-nitrogen content goes down to 17 mg/L, and the removal rate of ammonia-nitrogen is 92.3%.

**Key words:** chemical precipitation; biomass gasification; coke-washing wastewater; removal of ammonia-nitrogen

生物质气化发电和集中供气是生物质利用的重要途径<sup>[1-6]</sup>, 在生物质气化过程中产生的粗煤气, 除含有大量可燃气体外, 还含有各种各样的杂质, 如灰分、焦炭、钠、钾等碱金属化合物、 $NH_3$ 、HCN、HCl、

$H_2S$ , 以及生物质焦油等, 需经湿式净化处理, 于是形成生物质煤气洗涤废水。该废水的 COD、BOD、SS、 $NH_4^+-N$ 、色度值均较高, 而酚的含量较低<sup>[4]</sup>。

用生物、化学法去除生物质煤气废水中的

**[基金项目]** 国家“十五”科技攻关项目(2002BA40302); 北京市自然科学基金项目(502003)

有色金属, 2001, 53(4): 54-56.

[4] 罗芳旭, 于书店, 汪晓军, 等. 膨润土结合 PAM 处理含镍废水的研究[J]. 工业水处理, 2002, 22(3): 20-22.

[5] 李亚峰, 杨辉, 赵红. 粉煤灰处理废水的理论与实践[J]. 工业水与废水, 1999, 30(3): 1-3.

[6] 郑礼胜, 王士龙, 张红, 等. 用矿渣处理含镍废水的实验研究[J]. 化学世界, 1996, 37(10): 554-556.

[7] 陈文纳, 陈文, 杨联敏, 等. 助凝助沉剂在高浓度有机废水处理应用研究[J]. 广西师范学院学报(自然科学版), 2002, 19(2): 9-13.

**[作者简介]** 胡献舟(1964—), 高级实验师, 湖南大学硕士研究生, 主要研究工业水处理技术. E-mail: huxianzhou2000@tom.com.

**[收稿日期]** 2006-11-15(修改稿)

COD、SS 具有较好的效果, 但对其氨氮的去除效果并不理想。对于某些低浓度氨氮废水, 采用生物法进行深度处理可获得满意的氨氮去除效果, 但对高氨氮浓度的生物质煤气废水则不尽理想。有研究表明, 用磷酸铵镁沉淀法处理高浓度氨氮废水可获得较好的氨氮去除效果<sup>[4-11]</sup>。为此, 笔者试验采用磷酸铵镁沉淀法去除该废水中的氨氮。系统地研究了其沉淀条件, 筛选出较好的处理药剂及其处理参数, 为该废水的治理进行了有益的探索。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验水样

实验水样取自广东某生物质气化发电厂, 该厂于 2002 年初调试运行, 设计发电量为 1 MW, 粗煤气净化用水 200 t, 循环使用。气化原料为木屑, 间或掺用花生壳和稻壳, 废水的水质变化较大, 实测水质见表 1。

表 1 生物质煤气洗涤废水水质

pH	COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	BOD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	SS/ (mg·L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/ (mg·L <sup>-1</sup> )	色度/倍	酚/ (mg·L <sup>-1</sup> )
7.2~9.0	520~2 040	172~741	50~350	126~337	60~150	1.4~4.6

#### 1.2 仪器和试剂

主要仪器: HBA-100NH 氨氮测定仪; 7230G 可见分光光度计; JB-3A 定时恒温磁力搅拌器; pH S-25 型酸度计。

试剂: MgCl<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MgO, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 以上均为分析纯; 次氯酸钙和三氯乙腈均为工业纯。

#### 1.3 沉淀试验方法

沉淀试验按  $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{NH}_4^+):n(\text{PO}_4^{3-})=1:1:1$  投加沉淀剂。

##### 1.3.1 不同沉淀剂试验

用烧杯取 100 mL 废水, 置于定时恒温磁力搅拌器上, 在 30 ℃、120 r/min 条件下先加入镁试剂, 溶解后加入磷试剂, 继续搅拌 20 min 后取下, 静置 60 min, 取上层清液测定 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N。

##### 1.3.2 不同 pH 试验

废水量和试验条件同 1.3.1, 先加入镁试剂, 后加入磷试剂, 以质量分数为 10% 的 NaOH 溶液调节 pH 到一定值, 搅拌 20 min 后取下, 静置 60 min, 取上层清液测定 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N。

##### 1.3.3 不同处理温度试验

用烧杯分别取 100 mL 废水, 置于定时恒温磁力

搅拌器上, 设置操作温度分别为 25、30、35、40、45、50 ℃, 以 MgCl<sub>2</sub>+Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 为沉淀剂, 在搅拌速度为 120 r/min 条件下先加入镁试剂, 后加入磷试剂, 继续搅拌 20 min 后取下, 静置 60 min, 取上层清液测定 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N。

##### 1.3.4 不同搅拌时间试验

用烧杯分别取 100 mL 废水, 置于定时恒温磁力搅拌器上, 以 MgCl<sub>2</sub>+Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 为沉淀剂, 在 30 ℃、120 r/min 条件下先加入镁试剂, 后加入磷试剂, 分别搅拌一定时间后, 静置 60 min, 取上层清液测定 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N。

#### 1.4 分析方法

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 采用 HBA-100NH 氨氮测定仪测定; 总磷的测定按文献[12]进行。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 不同沉淀剂的处理效果

根据有关沉淀法去除氨氮的文献<sup>[7-9]</sup>, 设计了: (1) 以 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 为磷试剂, 配合不同的镁试剂如 MgCl<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub> 和 MgO 对废水进行处理; (2) 以 MgCl<sub>2</sub> 为镁试剂时配合不同的磷试剂如 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 对废水进行处理, 另用次氯酸钙和三氯乙腈对废水进行了处理<sup>[11]</sup>。结果见表 2~表 4。

表 2 不同镁试剂对氨氮的去除效果

镁试剂	处理后 pH	处理后 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/(mg·L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 去除率/%
MgCl <sub>2</sub>	7.18	113	49.1
Mg(OH) <sub>2</sub>	8.15	132	40.5
MgO	9.30	120	45.9
MgSO <sub>4</sub>	7.77	117	47.3

注: 以 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 为磷试剂; 原水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 为 222 mg/L。

由表 2 可知, 以 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 为磷试剂时, 配合 MgCl<sub>2</sub> 对氨氮的去除效果最好, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量浓度从 222 mg/L 降低到 113 mg/L, 氨氮的去除率为 49.1%。其次配合 MgO, 氨氮的去除率为 45.9%。

表 3 不同磷试剂对氨氮的去除效果

磷试剂	处理后 pH	处理后 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/ (mg·L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 去除率/%
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	7.18	113	49.1
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	6.60	164	26.1
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	6.83	148	33.3
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	6.50	153	31.1
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.30	181	18.5
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	9.16	36	83.8

注: 以 MgCl<sub>2</sub> 为镁试剂; 原水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 为 222 mg/L。

由表 3 可知,以  $MgCl_2$  为镁试剂时,配合  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  对氨氮的去除效果最好,  $NH_4^+-N$  质量浓度从 222 mg/L 降低到 36 mg/L,去除率达 83.8%。其次配合  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ,氨氮的去除率为 49.1%。不同磷试剂加入后溶液的 pH 不同,影响  $MgNH_4PO_4$  的生成。为此,比较了  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  与  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  在相同 pH 下的处理效果,在 pH 为 9.5 和 10.0 时,二者对氨氮的去除率分别为 86%、87.8% 和 59.0%、64.9%,表明相同条件下  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  的处理效果优于  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 。

表 4 不同漂白剂对氨氮的去除效果

项目	漂白剂投加质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	处理后 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/(mg·L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 去除率/%
次氯酸钙	1	216	2.7
次氯酸钙	2	207	6.8
次氯酸钙	4	203	8.6
次氯酸钙	6	196	13.1
次氯酸钙	8	192	13.5
三氯乙腈	2	160	27.9
三氯乙腈	4	133	40.1
三氯乙腈	6	128	42.3
三氯乙腈	8	132	40.5

注:原水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 为 222 mg/L。

由表 4 可知,以次氯酸钙和三氯乙腈处理生物质煤气废水,不能有效去除该废水中的氨氮。常温下漂白剂投加质量浓度为 6 g/L,二者对氨氮的去除率仅为 13.1% 和 42.3%。次氯酸钙在处理某些含氨氮废水时有很好的效果<sup>[11]</sup>,但用于生物质煤气废水则不明显。三氯乙腈对此类废水中氨氮的去除效果明显优于次氯酸钙,但药剂成本仍然很大,二者不适用于生物质煤气废水的处理。

2.2 pH 对氨氮去除效果的影响

pH 对氨氮去除效果的影响见图 1。

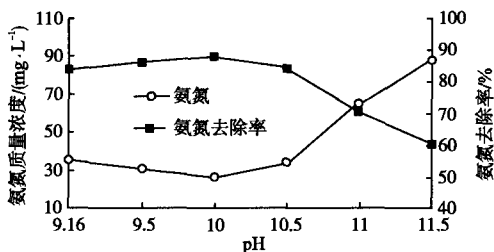
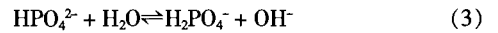
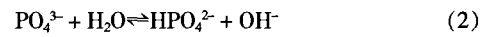
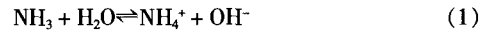


图 1 pH 对氨氮去除效果的影响

试验水样 pH 8.45,投加  $MgCl_2+Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  后 pH 为 9.16,故试验设计的 pH 范围在 9.16~11.5。从图 1 可以看出,对于  $MgCl_2+Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  组合,在

pH 9.5~10.5 范围内均可获得较高的氨氮去除率,最佳 pH 为 10.0,在此条件下,氨氮的去除率达到 85.7%。

pH 对氨氮去除效果的影响在于 pH 影响溶液中的离子平衡,见式(1)~式(3):



当 pH < 9 时,溶液中  $NH_4^+$  浓度较高,但  $PO_4^{3-}$  浓度较低而  $H_2PO_4^-$  浓度较高,则利于  $MgH_2PO_4$  的生成,不利于  $MgNH_4PO_4$  的生成;当 pH > 10 时,溶液中  $PO_4^{3-}$  浓度较高,但  $NH_3$  浓度升高使  $NH_4^+$  浓度变低,且在强碱条件下有利于更难溶的  $Mg_3(PO_4)_2$  ( $K_{sp} = 9.8 \times 10^{-25}$ ) 的生成,不利于  $MgNH_4PO_4$  的生成。

2.3 温度对氨氮去除效果的影响

由于废水出水温度在 53~55 °C 之间,经平流沉淀池沉淀和冷却后,水温为 35~40 °C,可采取适当措施获得不同温度废水。温度对氨氮去除效果的影响见图 2。

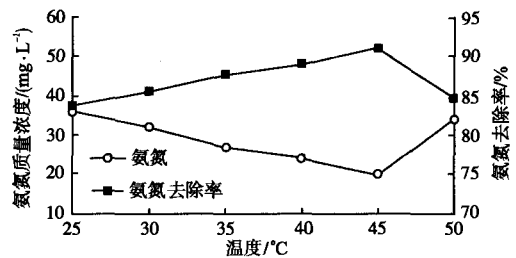


图 2 温度对氨氮去除效果的影响

由图 2 可知,温度在 30~45 °C 范围内,氨氮的去除率均 > 85.6%,在 45 °C 时氨氮的去除率最高。当温度为 50 °C 时,氨氮的去除率反而降低。

2.4 搅拌时间对氨氮去除效果的影响

对于  $MgCl_2 + Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  组合,随着搅拌时间的增加,氨氮去除率逐渐增加,说明废水中的氨氮生成磷酸铵镁需要一定的时间。搅拌时间对氨氮去除效果的影响见图 3。

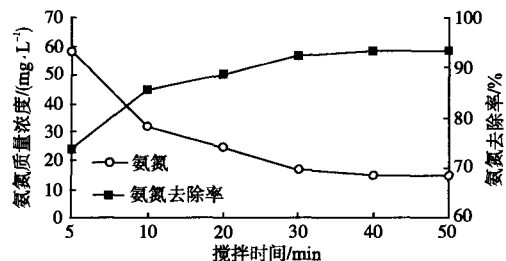


图 3 搅拌时间对氨氮去除效果的影响

由图 3 可以看出,当搅拌时间达到 40 min 后,继续搅拌氨氮的去除率并无明显增加。在搅拌时间为 30 min 和 40 min 时,氨氮的去除率分别为 92.3% 和 93.2%。综合考虑,以搅拌时间 30 min 为宜。

### 2.5 处理后废水的余磷

该废水几乎不含磷,本实验水样实测磷质量浓度为 0.09 mg/L。经磷酸铵镁沉淀法处理后,废水中含磷量有所增加。出水中余磷的多少与使用的沉淀剂组合及处理条件有关。对  $MgCl_2 + Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  和  $MgCl_2 + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  两种组合在不同 pH 下处理后出水中余磷的变化见图 4。

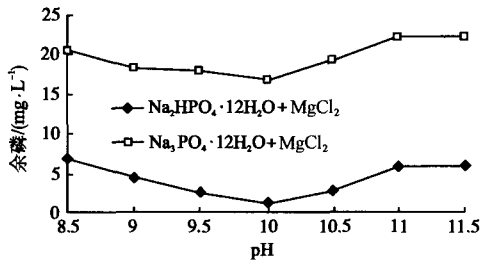


图 4 不同 pH 下处理后的余磷

余磷与氨氮的去除率成正比,可以在一定程度上用于评价不同氨氮去除效果。由图 4 可知,对于氨氮去除效果来说, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  优于  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ,并且  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  处理后的余磷较  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  低。

余磷的增加可能造成二次污染,但生物质煤气废水经此法处理后,还要进行生物处理以去除 COD,适当的磷和氨氮的存在可以为微生物提供 P 源和 N 源,因此没有必要在生物处理前完全去除磷和氨氮。磷酸铵镁沉淀法处理对生物质煤气废水生物处理的影响还需要进一步的研究。

### 3 结论

(1)次氯酸钙不能有效去除生物质煤气废水中的氨氮。三氯乙腈对生物质煤气废水中氨氮的去除有一定的效果。

(2)采用磷酸铵镁沉淀法处理生物质煤气废水,

可有效去除废水中的氨氮。

(3)磷酸铵镁沉淀法处理生物质煤气废水时,不同的镁试剂与磷试剂组合、处理的温度、pH、搅拌时间对废水中氨氮的去除率均有影响。

(4)磷酸铵镁沉淀法去除生物质煤气废水氨氮的较佳工艺参数为:沉淀剂  $MgCl_2 + Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ ,  $n(Mg^{2+}) : n(NH_4^+) : n(PO_4^{3-}) = 1 : 1 : 1$ , pH 为 9.5~10.5,处理温度为 30~45℃,搅拌时间为 30~40 min。

### [参考文献]

- [1]Wu C, Huang H, Zheng S, et al. An economic analysis of biomass gasification and power generation in China[J]. Bioresource Technology, 2002, 83(1):65-70.
- [2]Maniatis K, Beenackers A A C M. Tar Protocols, IEA bioenergy gasification task[J]. Biomass and Bioenergy, 2000, 18(1):1-4.
- [3]Bridgwater A V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 91(2-3):87-102.
- [4]张文华,刘军,钱城,等.混凝法处理生物质气化洗涤废水研究[J].环境保护,2003(10):13-16.
- [5]田沈,钱城,吴创之,等.生物质气化洗焦废水的预处理和微生物降解[J].环境科学与技术,2003,26(4):27-28.
- [6]张文华,吴创之,杨秀山,等.生物滤池-活性污泥法处理生物质煤气废水的工程应用[J].环境工程,2005,23(6):7-12.
- [7]闵敏,黄种买.化学沉淀法去除养猪场废水中氨氮的试验研究[J].化学与生物工程,2005,22(5):27-30.
- [8]陈连龙,魏瑞霞,陈金龙.化学沉淀法去除煤气废水中氨氮的研究[J].化工环保,2004,24(5):313-316.
- [9]李向东,秦树林.接触氧化法深度去除二级出水中氨氮的研究[J].能源环境保护,2005,19(1):32-34.
- [10]李芙蓉,宁珏容,雷俊映,等.化学沉淀法脱除废水中高浓度氨氮的实验研究[J].武汉工业学院学报,2004,23(3):41-43.
- [11]张昌鸣,窦秀云.焦化废水中  $NH_3-N$  脱除研究[J].工业水处理,1999,19(1):20-21.
- [12]国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2002:243-247.

[作者简介] 张文华(1965—),1987年毕业于西南民族学院化学系,1996年获西南农业大学农学硕士学位,2000年—2001年首都师范大学生物系访问学者,2002年—2003年中科院广州能源研究所高级访问学者,教授。E-mail: zhwh0808@sina.com。

[收稿日期] 2006-12-04(修改稿)

## · 简 讯 ·

### 山东发展海水淡化产业

根据山东省节水型社会建设规划,今后 5 年内,山东将投资 36.12 亿元,兴建 21 处海水淡化工程,淡化水能力达  $4.1 \times 10^5 m^3/d$ ,供水量达  $1.3 \times 10^8 m^3/a$ 。

山东是中国海水淡化应用最广泛的省份,海水淡化量占全国的一半以上。目前,山东省共建成海水淡化工程 16 处,

淡化海水  $3.2 \times 10^4 m^3/d$ ,占全国总量的 57%。山东也是中国水资源短缺的一个沿海省份,水资源总量和人均占有量均不到维持经济社会可持续发展基本水量的 1/3。目前,山东正在通过实施南水北调工程、黄河调水和大力发展海水淡化产业,增加水资源。

摘自中国环境报 2007-03-01(5)