

陈雅,尹昭森,王文嘉,等. 混凝-过氧化氢氧化联用预处理微藻液化废水的研究[J]. 江苏农业科学,2019,47(4):227-232.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.04.052

混凝-过氧化氢氧化联用预处理微藻液化废水的研究

陈雅¹,尹昭森¹,王文嘉¹,张景来¹,韩威¹,孟晗²

(1. 中国人民大学环境学院,北京 100872; 2. 茂名瑞派石化工程有限公司,广东茂名 525011)

摘要:采用两级混凝-过氧化氢氧化法联用处理微藻液化制油产生的高浓度有机废水。在一次混凝试验中,混凝剂选择聚合氯化铝投加量为 1.0 g/L,反应 pH 值为 6,助凝剂聚丙烯酰胺(PAM)投加量为 60 mg/L;二次混凝试验,选取 PAC/PAM 投加比为 16.7,PAC 投加量为 0.8 g/L。经过二级混凝后化学需氧量(chemical oxygen demand,简称 COD)去除率为 74.87%,色度去除率为 44.89%。混凝段出水再经过过氧化氢氧化处理,最佳试验条件为温度 70 ℃,反应 pH 值为 8,过氧化氢投加量为 0.5 mol/L,氧化处理 15 min。在此条件下,微藻液化废水 COD 去除率为 86.94%、脱色率为 47.70%;出水 COD 为 3 029 mg/L,色度为 2 079 度。微藻液化废水经过混凝-过氧化氢氧化法连续处理后,废水中的 COD、色度去除率分别为 96.71%、71.17%。出水的 COD 低于厌氧处理进水要求,可以作为后续厌氧处理的进水。

关键词:微藻液化;高浓度有机废水;混凝;过氧化氢氧化

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2019)04-0227-06

作为第 3 代生物质能源,微藻具备生长迅速,能在各种环境下生长,单位面积产量高,且在生长过程中能有效利用水中含氮污染物和吸收温室气体二氧化碳等特性^[1],具有极其广泛的应用前景^[2-3]。2016 年国家发展改革委、国家能源局在《能源技术革命创新行动计划》(2016—2030 年)中明确指出,要重点发展生物质能等可再生能源及微藻制油技术,开展大规模产业化示范。微藻制油技术主要包括酯交换法、热解法与直接液化法等。其中直接液化法是以加压热水为介质,将微藻生物质通过热化学方法转化为高能量密度的生物质油,该技术对原料要求少,反应条件较缓和,产物生物质油能量密度高,且无须干燥原料,这节约了操作成本,是藻类能源转化的研究热点^[4-9]。开发微藻直接液化制油技术,能缓解我国液体燃料需求日益增加,而近 2/3 的液体燃料须要进口的严峻现实,并减少我国巨大的温室气体排放量^[10]。

微藻直接液化制油工艺流程如图 1 所示,直接液化产物除生物质油外,还包括气相产物、固相产物和制油废水。相比于其他 2 类产量较少的气相、固相产物,制油废水产量较大,且其中含有大量的有机物;藻类原料中大约有 33% 碳元素、67% 氮元素、85% 磷元素都被转移到制油液化废水中^[11]。该废水的化学需氧量(chemical oxygen demand,简称 COD)浓度约为 10⁵ mg/L,远高于一般的石油炼制废水的 COD 浓度(400~50 000 mg/L),且氮、磷含量高,固体悬浮物多,废水中混有少量的生物质油成分,有机成分复杂,是一种难以直接用现有的生物方法处理的高浓度、难降解的有机废水。随着微藻直接液化制油技术的发展和产业化,该类废水的生产量会与日俱增,而缺乏对该类制油废水处理的研究与技术,这对于微藻制油产业的发展,对于国计民生和环境保护而言都是极大的桎梏。

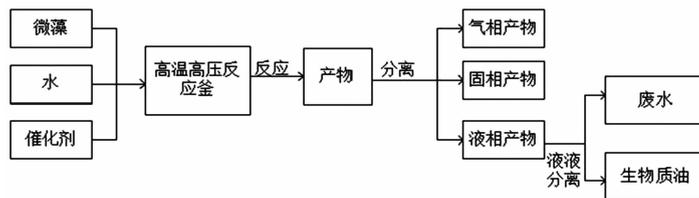


图1 微藻直接液化制油工艺流程

混凝沉淀法可以有效处理难降解废水,去除废水中的胶体悬浮、色度和部分 COD,且成本低廉,操作简单,因而被广

泛应用于污水处理工艺中^[11];过氧化氢作为处理效果较好且反应产物只有氧气与水的绿色氧化剂而备受瞩目。本研究将微藻液化制油废水加热后加入过氧化氢氧化,发现能够有效去除废水中的 COD。因此,本研究采用混凝法和过氧化氢氧化法联用工序,对微藻液化制油废水进行预处理,优化处理工艺,使出水水质能够满足直接进入后续生物处理的要求。

1 材料与方法

1.1 试验水质

废水样品:微藻直接液化制油废水统一收集在塑料桶中,在 4 ℃ 温度下保存,每次取样前搅拌均匀。从感官上看,该废水颜

收稿日期:2017-10-08

基金项目:国家高技术研究发展计划(编号:SS2012AA023107);比尔 & 梅琳达·盖茨基金会项目(编号:2014020059);中国人民大学科学研究基金(编号:14XNLQ02);装备预研教育部联合基金(编号:2017010080)。

作者简介:陈雅(1991—),女,陕西安康人,硕士研究生,主要从事高浓度有机废水处理研究。E-mail:tutuchenya@163.com。

通信作者:韩威,硕士,副教授,主要从事环境能源教学与研究。E-mail:hanwei@ruc.edu.cn。

色为黑褐色,气味刺鼻。经过测定,废水的理化性质见表 1。

微藻液化过程产生的废水 COD、总氮浓度、氨氮浓度、色

表 1 微藻直接液化制油废水的理化性质

指标	数值
pH 值	8~9
COD(mg/L)	92 300
总氮浓度(mg/L)	14 200
氨氮浓度(mg/L)	9 915
色度(度)	7 212

度均极高,这已经是典型的高浓度有机废水。由于污染物浓度非常高,普通的活性污泥法已经无法去除废水中的 COD、氨氮等物质,只能先通过高级氧化的方法将其降低到一定数值,才能使用生化方法来对其进行处理。

对废水进行气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析,结果见表 2。发现水中含有大量的醇、醛、酮、脂肪酸、酯类物质等含氧化合物,胺、吡嗪、哌啶等含氮化合物,还有部分芳香烃和脂肪烃。该废水中有机成分物质种类繁多,成分复杂,且还有大量对微生物具有毒害的物质,难以直接进行生物处理。

表 2 微藻液化废水 GC-MS 分析

序号	名称	化学式	中文名称
1	acetone	C ₃ H ₆ O	丙酮
2	2-butanone	C ₄ H ₈ O	2-丁酮
3	1-(1'pyrrolidinyl)-2-propanone	C ₇ H ₁₃ NO	1-吡咯烷基-2-丙酮
4	methylamine,N,N-dimethyl	C ₃ H ₉ N	N,N-二甲基-甲胺
5	butanal,3-methyl	C ₅ H ₁₀ O	3-甲基-正丁醛
6	1-butanamine,nethyl-nmethyl	C ₇ H ₁₇ N	N-乙基-N-甲基-正丁胺
7	3-methylvaline	C ₆ H ₁₃ NO ₂	3-缬氨酸
8	piperidine,1butyl	C ₉ H ₁₉ N	1-丁基哌啶
9	1-(1'pyrrolidinyl)-2-butanone	C ₈ H ₁₅ NO	1-吡咯烷基-2-丁酮
10	pyrazine,methyl	C ₅ H ₆ N ₂	甲基吡嗪
11	piperidine,1-ethyl	C ₇ H ₁₅ N	1-乙基哌啶
12	1-propanol,2-methyl	C ₄ H ₁₀ O	2-甲基-1-丙醇
13	1-butanamine,N,N-dimethyl	C ₆ H ₁₅ N	N,N-二甲基-正丁胺
14	bicyclo[3.2.1]octane	C ₈ H ₁₄	二环(3,2,1)辛烷
15	butanoic acid,(5,5-dimethylhex-1-en-4-yl)oxy-	C ₁₂ H ₂₂ O ₃	3-(5,5-二甲基-1-烯-己-4-氧基)-正丁酸
16	9-oxabicyclo[6.1.0]nonane,cis-	C ₈ H ₁₄ O	顺-9-氧杂二环(6,1,0)-壬烷
17	propanoic acid,2,2-dimethyl-	C ₅ H ₁₀ O ₂	2,2-二甲基丙酸
18	hexanedioic acid,bis-(2-ethylhexyl) ester	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	顺-己二酸-(2-乙基己基)酯
19	3-(1-isopropyl-but-3-enyloxy)-butyric acid	C ₁₁ H ₂₀ O ₃	3-(1-异丙基-3-烯)-丁酸
20	1,2-cyclooctanediol	C ₈ H ₁₆ O ₂	1,2-环辛烷二醇
21	ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	乙苯
22	pivalic acid vinyl ester	C ₇ H ₁₂ O ₂	戊酸乙烯酯
23	dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	二氯甲烷

1.2 主要仪器和试剂

试剂:聚合硫酸铁(PFS)、聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铝铁(PAFC)(天津市光复精细化工研究所提供);聚丙烯酰胺(PAM)(国药集团化学试剂有限公司提供);30%过氧化氢溶液(北京化工厂提供);试验用水为去离子水(笔者所在实验室自制)。

仪器:TU-1900 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司提供);COD 消解器(美国哈希公司提供);PHS-3C 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司提供);ZR4-6 混凝试验搅拌机(深圳市中润水工业技术发展有限公司提供);SHA-CA 水浴恒温振荡器(金坛市国旺实验仪器厂提供);SD-9011 色度仪(上海昕瑞仪器仪表有限公司提供)。

1.3 试验方法

1.3.1 混凝试验 分别取 200 mL 微藻液化废水于 300 mL 烧杯中,用 10% 硫酸溶液和 10% 氢氧化钠溶液调节 pH 值后加入混凝剂,在 400 r/min 搅拌速度下搅拌 1 min 后,加入助凝剂,80 r/min 慢速搅拌 10 min;反应后静置 30 min,取上清液分别测定 COD 和色度。

1.3.2 过氧化氢氧化试验 常压下,向 250 mL 高型烧杯中加入 100 mL 经混凝处理的废水,用 10% 硫酸和 10% 氢氧化钠溶液调节废水 pH 值,放入恒温振荡水浴锅中,振荡速度为 100 r/min。待水温达到设定温度,逐滴加入一定体积的过氧化氢溶液,待反应一定时间后测定水样的 COD 和色度。

1.4 指标测定方法

pH 值测定采用 PHS-3C 型 pH 计;COD 测定参考 HJ/T 399—2007《快速消解分光光度法》,色度测定参考 GB 11903—1989《铬钴比色法》,分别测定水样和 COD 和色度。

GC-MS 分析方法:用 Agilent 7890B-5977 气相色谱-质谱仪进行测定。GC 色谱柱为 HP-5ms(30 m × 250 μm × 0.25 μm),不分流,载气为 99.99% 高纯氦气,热导检测器温度为 300 ℃;柱温程序为 50 ℃ 保持 1 min,然后以 15 ℃/min 升至 300 ℃,保持 5 min,进样量为 1 μL;MS 离子源是 EI,离子源温度为 230 ℃,四极杆温度为 150 ℃,固定电子能量为 2 eV,扫描范围为 35~550 amu(质荷比)。

1.5 试验时间与地点

试验时间是 2015 年 7 月至 2016 年 7 月;试验地点是中国人民大学理工楼 916 实验室。

2 结果与讨论

2.1 混凝试验

2.1.1 不同混凝剂对混凝效果的影响 混凝剂种类繁多,目前常用的是新型的高分子无机混凝剂,同时配合使用有机高分子助凝剂来达到最佳的混凝效果^[12]。助凝剂的作用是让混凝剂和废水反应产生的细小矾花吸附架桥于高分子助凝剂中,从而形成大颗粒悬浮物沉降,达到降低废水 COD 的目的。为探究不同种类的混凝剂对微藻水热液化废水的处理效果,本试验分别采取 3 种不同的高分子无机混凝剂: PAC、PFS、PAFC,采用 PAM 作为助凝剂处理微藻液化废水。由表 3 可以看出,在相同药剂投加量条件下,3 种混凝剂的 COD 去除率差别很大,其中 PAC 混凝剂对废水 COD 的去除率最高,为 42.32%,接近另外 2 种混凝剂去除率的 2 倍,且矾花大、多,沉降速度快,可以节省沉淀时间,综合考虑 COD 去除率、后续处理便捷性以及试验的经济性,本研究选择 PAC 作为混凝剂。

表 3 不同混凝剂的混凝效果

混凝剂	pH 值	投加量 (g/L)	COD 去除率 (%)	试验现象
PAC	7	4	42.32	矾花大、多,沉降快
PFS	7	4	28.51	矾花大、较多,沉降较快
PAFC	7	4	22.17	矾花小、多,沉降慢

2.1.2 初始 pH 值对混凝效果的影响 pH 值是废水混凝过程中一个非常关键的作用因素,不同的混凝剂、不同废水水质,其 pH 值范围也稍有不同。主要是因为 pH 值能够影响混凝剂在水中的存在方式以及胶体颗粒的 Zeta 电位。当 pH 值 < 3 时,PAC 在水中主要以 $Al(H_2O)_6^{3+}$ 的形态存在,主要通过电位中和压缩双电层来实现脱稳。随着 pH 值的逐渐升高,PAC 逐渐水解成多种羟基铝离子^[13] [如 $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ 、 $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$],由于羟基配位能力不饱和,不仅可以发生电位中和压缩双电层,还可以和其他离子发生架桥结合,主要起席卷和包裹作用,对有机物去除效果最好。当 pH 值过高时,PAC 主要以 $Al(OH)_3$ 沉淀的形式存在,主要依靠沉淀物沉降时的网扫和卷捕作用,不如羟基铝离子的作用效果好,因此有机物去除率会有所下降^[14]。为了考察不同混凝 pH 值对混凝效果的影响,本试验取微藻液化废水原水,在 PAC 投加量为 4 g/L,PAM 投加量为 80 mg/L,温度为 20 °C 时,快速搅拌 (400 r/min) 用时 1 min,慢速搅拌 (80 r/min) 用时 10 min;在沉降时间为 30 min 条件下,对反应体系初始 pH 值进行调节。试验结果见表 4 和图 2。

表 4 不同初始 pH 值的混凝现象

序号	pH 值	试验现象
1	2	矾花少、细小,颜色灰褐色
2	4	矾花较多、细小、松散,废水呈红褐色,透亮,杯壁有油浸出
3	6	矾花多且小,沉降效果好,呈灰褐色,杯壁有油浸出
4	8	矾花大且密实,沉降效果好,废水黑褐色
5	10	矾花较多,且呈细小状,废水呈黑褐色
6	12	矾花少且小,废水呈黑褐色。

从图 2 可以看出,随着 pH 值的增加,原水 COD 去除率和脱色率均先升高后降低。pH 值为 6 时,COD 去除率最高,为 56.15%;pH 值为 4 时,脱色率达到最高,为 41.56%。综合考

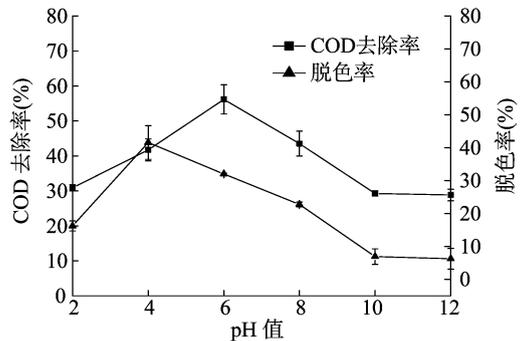


图 2 初始 pH 值对混凝效果的影响

虑 COD 去除率和脱色率,本试验确定最佳初始 pH 值为 6。

2.1.3 PAC 投加量对混凝效果的影响 本试验取微藻液化废水原水,调节初始 pH 值为 6,其他操作条件同“2.1.2”节的试验操作条件,通过改变 PAC 投加量,探讨 PAC 不同用量对混凝效果的影响,结果见表 5、图 3。

表 5 不同 PAC 投加量的混凝现象

序号	PAC 投加量 (g/L)	试验现象
1	0.1、0.3、0.5、0.7、0.9	矾花小且少
2	1.0	矾花大,较多
3	2.0	矾花大,较多
4	4.0	矾花大,多
5	6.0	矾花增加,约占总体积一半
6	8.0	泥水不易分离,难沉降
7	10.0	加 PAC 产生泡沫,加 PAM 矾花增大,泥水不易分离
8	12.0	加 PAC 产生泡沫,加 PAM 矾花增大,泥水更不易分离,约 4/5 均为矾花

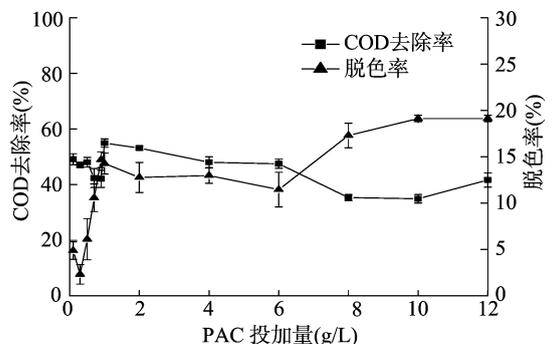


图 3 PAC 投加量对混凝效果的影响

由图 3 可以看出,随着 PAC 投加量的增加,脱色率整体呈现不断升高的趋势,而 COD 去除率呈现先升高后降低再升高的趋势。当 PAC 投加量小于 1.0 g/L 时,混凝效果不明显,矾花量不仅少而且小,COD 去除率也较低;随着 PAC 投加量的增加,矾花开始变大变多,沉降效果变好,COD 去除率有所提高;当 PAC 投加量为 1.0 g/L 时,COD 去除率最高;但随着 PAC 投加量的进一步增加,COD 去除率有略微降低的趋势。当 PAC 投加量为 8.0 g/L 时,COD 去除率最低,此时矾花沉降性极差,大多漂浮在水面上,泥水不易分离。为了考察继续增加混凝剂投加量对试验结果的影响,可以看到当 PAC 投加量大于 8.0 g/L 时,污泥产生量增多,泥水不易分离,而 COD 去除率有所上升。这是因为 PAC 投加量大大超过 $Al(OH)_3$

的饱和状态,这些大量的氢氧化物所形成的沉淀物快速沉淀时将水中的杂质微粒一起卷扫而下^[15]。

当 PAC 投加量为 1.0 g/L 时, COD 去除率最高, 达到 54.92%, 脱色率为 14.27%。综合考虑, PAC 最佳投加量选择 1.0 g/L。

2.1.4 PAM 投加量对混凝效果的影响 PAM 为有机高分子助凝剂, 能起到粒间架桥作用, 弥补了 PAC 架桥功能较弱、絮体松散、不易沉降的不足, 提高混凝效果。PAM 分为阳离子、阴离子、非离子型, 其阴离子型 PAM 价格低廉, 效果好, 常用于工业废水的处理。因此本研究采用阴离子 PAM 作为混凝操作中的助凝剂。本试验取微藻液化废水原水, 调节初始 PAC 投加量为 1.0 g/L, 其他操作条件同“2.1.3”节的试验操作条件, 通过改变 PAM 投加量, 探讨不同用量的 PAM 对混凝效果的影响。试验结果见表 6、图 4。

表 6 不同 PAM 投加量的混凝现象

序号	PAM 投加量(mg/L)	试验现象
1	10	矾花小且少
2	12	矾花小且少
3	14	矾花小且少
4	16	矾花小且少
5	18	矾花小且少
6	20	矾花小且少
7	40	矾花小且少
8	60	矾花较大且较多
9	80	矾花较大且较多
10	100	矾花较大且较多
11	120	矾花较大且较多
12	140	矾花较大且较多

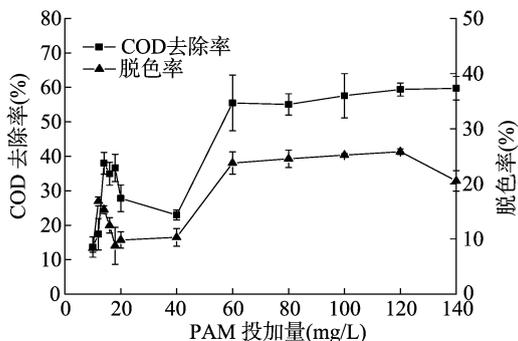


图 4 PAM 投加量对混凝效果的影响

由图 4 可以看出, 随着 PAM 投加量的不断增加, COD 去除率和脱色率均有一个逐渐升高的变化趋势, PAM 投加量在 60 mg/L 时 COD 去除率明显升高, 此后 COD 去除率趋于稳定。因此最佳 PAM 投加量为 60 mg/L, 此时 COD 去除率为 55.49%, 脱色率为 23.78%。

2.1.5 二次混凝试验 二次混凝试验将一次混凝后的上清液进行二次混凝, 和一次混凝试验中所用条件相同。由第 1 次混凝效果的最佳 PAC 投加量和 PAM 投加量得出 PAC 和 PAM 的投加比为 16.7, 在二次混凝中保持 PAC 和 PAM 的投加比不变, 改变 PAC 投加量来探究二次混凝效果。由图 5 可知, 二次混凝试验中, PAC 投加量为 0.2 g/L 时, COD 的去除率仅为 23.30%。PAC 投加量从 0.2 g/L 升到 0.6 g/L 时, COD 去除率快速上升。当 PAC 投加量为 0.6 g/L 时, COD 的

去除率达到 41.30%, 而后变化幅度不大。在 PAC 投加量为 0.8 g/L 时, COD 去除率达到最高值, 为 43.56%, 因此二次混凝的最佳 PAC 投加量为 0.8 g/L。对此条件下的出水色度进行测量, 发现出水色度为 3 975 度。

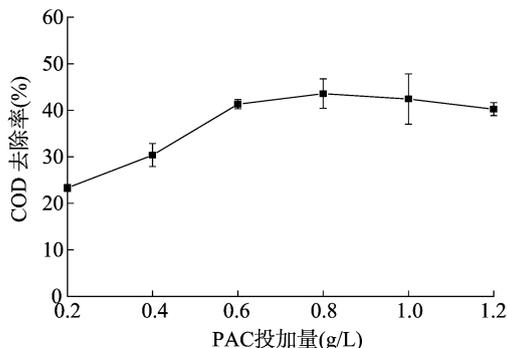


图 5 二次混凝的试验效果

2.1.6 混凝试验讨论 在混凝试验中, 本研究首先分别探讨了混凝剂种类、反应初始 pH 值、PAC 投加量、PAM 投加量在废水处理过程中的最佳反应条件。结果表明, 不同的反应条件对废水处理具有不同的效果。在研究混凝剂种类的效果时发现, 不同的混凝剂种类产生的试验现象具有明显的差别, 这主要是因为不同的混凝剂对于该废水的适应性不同。对于不同的 pH 值条件, PAC、PAFC 对该废水的适应性明显优于 PFS。结果表明, PAC 的去除效果更好, 因此, 对于微藻液化废水, 使用 PAC 作为混凝剂最佳。在研究反应初始 pH 值对废水去除效果时, 本研究发现对于该废水, 在弱酸条件下 PAC 的处理效果较好。这主要是因为当 pH 值接近 7 时, PAC 主要通过架桥作用将废水中的有机物席卷包裹从而使有机物被去除。由于废水中有机物成分复杂, 因而其他 3 种作用都只能部分去除有机物, 使得去除效果明显下降。在研究 PAC、PAM 投加量对废水中 COD 的去除效果时, 本研究发现二者都呈现出相同的趋势, 即随着投加量的增加, COD 去除率都是先增加后下降, 这主要是因为混凝剂投加量过少时, 产生的矾花量少, 无法充分吸附水中的各种杂质和有机物; 而投加量过多会使水中胶体再次出现稳定状态, 导致去除效果变差。当 PAM 投加量过少, 架桥作用不明显时, 矾花多而小, 沉降效果差, COD 去除率变化不明显, 当 PAM 投加量大于 40 mg/L 时, 矾花开始变大, 产生量也开始增加, COD 去除率有所提高。而当 PAM 投加量为 60~140 mg/L 时, COD 去除率较高且变化趋势平缓, 当投加量较大时废水开始变得黏稠, 这样会使矾花难以沉降, 因而去除效果就没太大变动。

在确定了最佳的单因素反应条件之后, 本研究进行了二次混凝试验。在其他条件不变的情况下, 改变二次混凝过程中的 PAC 投加量来探究处理效果。结果表明, 经过一次混凝后, 废水中大部分易于去除的有机物都已经被去除, 只剩下部分难去除的有机物因反应不充分而未被去除, 二次混凝相当于延长了反应时间, 使得反应更加充分, 废水中残余的能够被去除的有机物也以沉淀的形式被去除。

2.2 过氧化氢氧化试验

2.2.1 温度对过氧化氢氧化试验的影响 本试验取混凝出水, 控制 pH 值为 7, 过氧化氢投加量为 0.9 mol/L, 反应时间为 30 min。通过恒温水浴锅控制反应温度在 50~100 °C 之

间,考察不同温度对过氧化氢化效果的影响。由图6可知,随着反应温度的上升,COD去除率先不断增加,到70℃时处理效果最佳,COD去除率为54.08%,脱色率也较高。因此,本试验的最佳反应温度为70℃。

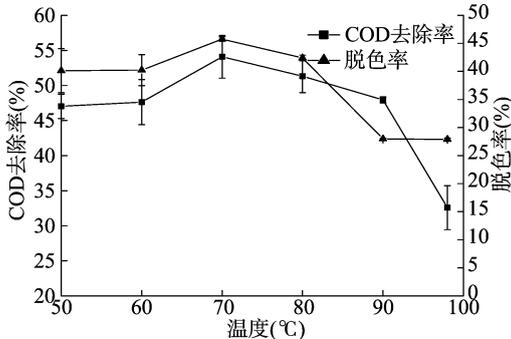


图6 温度对过氧化氢化效果的影响

2.2.2 初始pH值对过氧化氢化试验的影响 在过氧化氢投加量为0.9 mol/L,温度为70℃,反应时间为30 min的条件下,通过硫酸和氢氧化钠溶液来调节溶液pH值,考察不同初始pH值对过氧化氢化试验的影响。从图7可以看出,初始pH值为2和12时的COD去除率明显低于pH值为4~10时的COD去除率,pH值为8时,COD去除率达到最高,为78.89%。综上,选择pH值为8作为最佳的反应pH值。

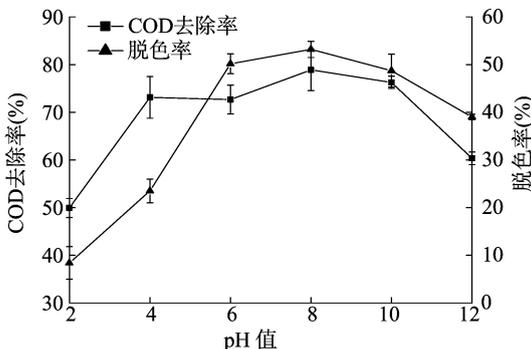


图7 初始pH值对过氧化氢化试验的影响

2.2.3 过氧化氢投加量对过氧化氢化试验的影响 在温度为70℃,pH值为8,反应时间为30 min的条件下,通过改变过氧化氢的投加量,考察不同过氧化氢投加量对过氧化氢化试验的影响。由图8可知,COD去除率随着过氧化氢投加量的增加而呈现先上升后下降的趋势,脱色率则不断上升。当过氧化氢投加量为0时,纯加热也对废水的COD去除率有一定的贡献,这可能是因为加热会使废水中的一部分有机物挥发而被去除。当过氧化氢投加量为0.5 mol/L时COD去除率最高,为80.27%。因此本试验中的最佳过氧化氢投加量为0.5 mol/L。

2.2.4 反应时间对过氧化氢化试验的影响 探索合适的反应时间可以在能耗最低的条件下使COD去除率达到最高。本研究在温度为70℃,pH值为8,过氧化氢投加量为0.5 mol/L的条件下探究不同反应时间对过氧化氢化试验的影响。由图9可知,当反应时间为0~15 min时,COD去除率和脱色率均升高;反应时间为15 min时,COD去除率为82.56%,脱色率为47.85%;反应15 min后,COD去除率基

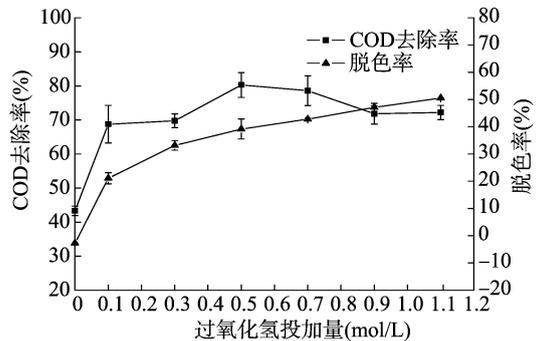


图8 过氧化氢投加量对过氧化氢化试验的影响

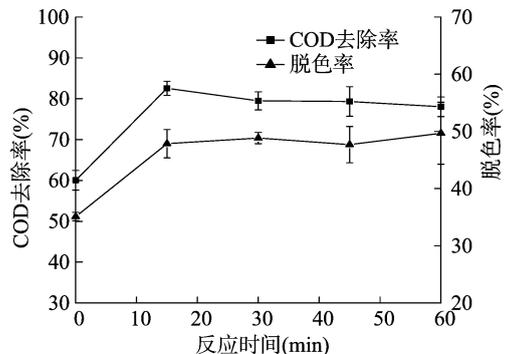


图9 反应时间对过氧化氢化试验的影响

本保持不变。在过氧化氢化试验中,适宜的反应时间可以使废水中的污染物被充分处理,可以看出延长反应时间并不能提高处理效果。结合运行成本和处理高效性,本试验中最佳反应时间选择15 min。

2.2.5 过氧化氢化试验讨论 本研究分别探讨了反应温度、pH值、过氧化氢投加量、反应时间对COD去除效果的影响。温度是影响过氧化氢化的重要因素,温度的高低影响过氧化氢生成羟基自由基和过氧化氢在水中的存在形态。过氧化氢在常温下反应速度极其缓慢,在一定温度下才能激发过氧化氢产生羟基自由基。试验结果表明,随着温度的升高,COD去除率先升高,后下降。这主要是因为随着温度的升高,过氧化氢的反应速率也提高,同时液体黏度下降,2个因素同时作用增加了氧化剂的传质速度^[16]。继续升温,处理效果明显下降,是因为温度过高时过氧化氢会发生无效分解产生水和氧气,不利于产生羟基自由基,从而降低了COD的去除率^[17]。

反应pH值主要影响过氧化氢的分解。试验结果表明,随着pH值的升高,COD的去除率先升高后下降,但下降的趋势比较平稳,这可能是因为过氧化氢化反应中,pH值较低时,过氧化氢在酸性条件下分解慢,导致羟基自由基生成速率减小^[18]。当pH值过高时,因为过氧化氢是弱二元酸,会发生无效分解,降低过氧化氢的利用率^[19]。

过氧化氢投加量主要影响反应中羟基自由基的产生量。结果表明,随着过氧化氢投加量的增加,废水的COD去除率呈现出先增加后下降的趋势。这是因为在一定范围内,过氧化氢的增加将产生更多的羟基自由基,当过氧化氢投加量超过一定范围时,过量的过氧化氢会与释放出的羟基自由基作用生成超氧自由基,而超氧自由基与过氧化氢会进一步发生

反应,过氧化氢发生自耗现象,从而降低其氧化能力。此外超氧自由基增加也会分解产生氢离子,使 pH 值降低^[20-21],使得 COD 去除效果下降。

反应时间主要影响反应是否能够完全进行。当反应时间过短时,体系中的过氧化氢无法反应;反应时间过长虽然有利于充分反应,但是反应能耗也随之升高。将反应时间控制在合理的范围内既可以得到最佳的 COD 去除效果,还能控制过高的能耗,极具重要的工业应用价值。试验结果表明,随着反应时间的延长,COD 去除率先增加后趋于稳定,可以看出达到一定的去除效果后,增加反应时间不能改善处理效果,但是却能极大地增加能耗,使成本上升。

2.3 GC-MS 分析结果

通过对原水、混凝后出水以及过氧化氢氧化出水进行 GC-MS 分析,将不同类型物质的峰面积做比较,结果如图 10 所示。混凝-过氧化氢氧化处理过程中有机物峰面积持续递减,说明水中的有机物含量不断降低。原水中存在的大量醇类、酮类物质以及吡啶、吡嗪、胺类等含氮杂环化合物,经过混凝处理后,各类物质含量均有所降低,说明混凝处理可以去除废水中的大部分有机物。经过芬顿氧化法后醇类、酮类物质含量降低,没有含氮杂环化合物,酯类和醛类物质含量升高。可能是一部分醇类在过氧化氢氧化加热的过程中挥发了,酮类物质发生氧化生成酸类物质,酸类和醇类反应生成酯类物质。

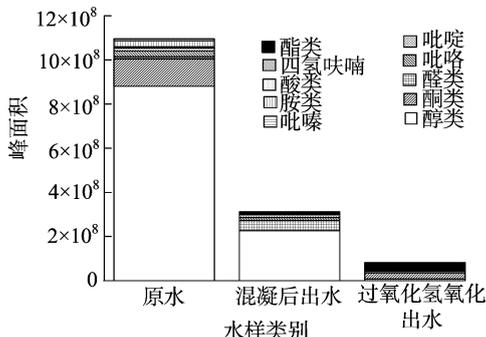


图10 原水、混凝后出水以及过氧化氢出水 GC-MS 分析

3 结论

本研究采用二级混凝-过氧化氢氧化法联用处理微藻液化制油产生的高浓度有机废水,可以得到以下 3 点结论:(1)在一级混凝试验中,混凝剂选择聚合氯化铝投加量为 1.0 g/L,反应 pH 值为 6,助凝剂 PAM 投加量为 60 mg/L。(2)二次混凝试验选取 PAC/PAM 投加比为 16.7,PAC 投加量为 0.8 g/L。经过二级混凝后 COD 去除率为 74.87%,色度去除率为 44.89%,出水 COD 为 23 187 mg/L,色度为 3 975 度。(3)混凝出水再经过过氧化氢氧化处理,试验的最佳条件为温度 70 ℃,反应 pH 值为 8,过氧化氢投加量为 0.5 mol/L,氧化处理 15 min。在此条件下,微藻液化废水 COD 去除率为 86.94%,脱色率为 47.70%;出水 COD 为 3029 mg/L,色度为 2 079 度。微藻液化废水经过混凝-过氧化氢氧化法连续处理后,废水中的 COD 去除率、色度分别为 96.71%、71.17%。出水的 COD 低于厌氧处理进水要求,可以作为后续厌氧处理的进水。

参考文献:

- [1] Singh B, Guldhe A, Rawat I, et al. Towards a sustainable approach for development of biodiesel from plant and microalgae[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2014, 29(7): 216-245.
- [2] Gupta S S, Shastri Y, Bhartiya S. Model-based optimisation of biodiesel production from microalgae[J]. Computers & Chemical Engineering, 2016, 89: 222-249.
- [3] Li Y C, Zhou W G, Hu B, et al. Integration of algae cultivation as biodiesel production feedstock with municipal wastewater treatment: strains screening and significance evaluation of environmental factors[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(23): 10861-10867.
- [4] Luo J, Xu Y, Zhao L J, et al. Two-step hydrothermal conversion of *Pubescens* to obtain furans and phenol compounds separately[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(22): 8873-8880.
- [5] Yang C, Jia L S, Chen C P, et al. Bio-oil from hydro-liquefaction of *Dunaliella salina* over Ni/REHY catalyst[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(6): 4580-4584.
- [6] Zhou D, Zhang L, Zhang S C, et al. Hydrothermal liquefaction of macroalgae *Enteromorpha prolifera* to bio-oil[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(7): 4054-4061.
- [7] 徐又同, 刘琦宇, 杨雷, 等. 负镍蒙脱石对螺旋藻液化制取生物质油影响研究[J]. 可再生能源, 2015, 33(9): 1427-1433.
- [8] 杨巧利, 杨建强, 马欣欣, 等. 微藻水热液化工艺研究进展[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(24): 385-388.
- [9] 张景来, 张圣迪, 王钰舟, 等. 微藻热化学转化制取生物质油催化剂的研究进展[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(2): 246-250.
- [10] 许建耘. EIA 称 2013 年 9 月中国成为世界最大的原油和液体燃料进口国[J]. 石油炼制与化工, 2014(7): 35.
- [11] Valdez P J, Nelson M C, Wang H Y, et al. Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp.: systematic study of process variables and analysis of the product fractions[J]. Biomass & Bioenergy, 2012, 46(46): 317-331.
- [12] 卢徐节, 刘琼玉, 刘延湘, 等. 草浆木质素混凝剂处理印染废水的实验研究[J]. 江汉大学学报(自然科学版), 2010, 38(3): 34-36.
- [13] 张波, 何义亮. 铁炭微电解-混凝沉淀预处理化工有机废水[J]. 兰州交通大学学报, 2001, 20(3): 95-98.
- [14] 常青. 水处理絮凝学[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2011: 67-103.
- [15] 霍振远. 混凝法在高浓度硫酸软骨素废水预处理中的应用[J]. 环境工程, 2014, 32(增刊 1): 292-294.
- [16] 王进. 湿式过氧化氢氧化处理 H-酸类的研究[D]. 西安: 西北大学, 2007: 6-30.
- [17] 万俊锋. 过氧化氢在工业废水处理中的应用[D]. 上海: 同济大学, 2005: 10-31.
- [18] 邹寒, 王树涛, 尤宏, 等. 湿式过氧化氢催化氧化降解喹啉及其机理[J]. 化工学报, 2014, 65(11): 4400-4405.
- [19] 陈春燕. 催化湿式过氧化氢氧化预处理有机磷农药废水的研究[J]. 工业水处理, 2015, 35(1): 76-79.
- [20] 吴志敏, 韦朝海, 吴超飞. H₂O₂ 湿式氧化处理含酸性红 B 染料模拟废水的研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(5): 809-814.
- [21] 赵彬侠, 张小里, 刘林学. 湿式过氧化氢氧化法处理吡虫啉农药废水的研究[J]. 上海环境科学, 2008, 8(3): 108-111.