

鸟粪石法处理页岩干馏废水的实验研究

肖丽光

抚顺矿业集团工程技术研究中心, 辽宁 抚顺
Email: xiaoliguang1982526@126.com

收稿日期: 2020年8月3日; 录用日期: 2020年8月25日; 发布日期: 2020年9月1日

摘要

本实验采用鸟粪石法(即MAP法)对页岩干馏废水中的高浓度氨氮进行适用性研究。通过对比四种常用镁盐药剂 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$ 、 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 与两种常用磷酸根药剂 H_3PO_4 、 Na_2HPO_4 的组合实验结果, 并对氨氮去除效果和药剂成本分析比较。筛选出适合页岩干馏废水的药剂组合为 $Mg(OH)_2 + Na_2HPO_4$, 在Mg:N:P比为1.3:1:1.1时, 药剂成本为3.70元/吨, 氨氮去除率达到51.2%, 能满足后续的工艺需求。

关键词

氨氮废水处理, 页岩废水, 鸟粪石法

Experimental Study on Treatment of Shale Retorting Wastewater by Struvite Method

Liguang Xiao

The Engineering Research Center of Coal Enterprises in Fushun, Fushun Liaoning
Email: xiaoliguang1982526@126.com

Received: Aug. 3rd, 2020; accepted: Aug. 25th, 2020; published: Sep. 1st, 2020

Abstract

The applicability study of the struvite method (MAP method) to the high concentration ammonia nitrogen in shale distillation wastewater was studied. By comparing the combined experimental results of four commonly used magnesium salt reagents $MgCl_2$, $MgSO_4$, MgO and $Mg(OH)_2$ with two commonly used phosphate reagents H_3PO_4 and Na_2HPO_4 , the removal effect of ammonia nitrogen and the cost of reagents were analyzed and compared. The combination of agents suitable for shale retorting wastewater was selected as $Mg(OH)_2 + Na_2HPO_4$. When the ratio of Mg:N:P was 1.3:1:1.1, the pharmaceutical cost was 3.70 yuan/ton, and the removal rate of ammonia nitrogen reached 51.2%, which could meet the subsequent process requirements.

Keywords

Ammonia Nitrogen Wastewater Treatment, Shale Wastewater, Struvite Method

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

油页岩干馏废水是页岩油生产过程中,油页岩经低温干馏而产生的一种干馏废水[1],是一种含高浓度氨氮,C/N低,可生化性差的难处理工业废水[2]。关于如何处理该废水,国内外的水处理技术人员做了大量实验研究,鲍明福等采用加压溶气气浮法处理油页岩干馏废水,通过试验验证,优化了气浮除油操作技术参数,使油水分离效率达到90%以上,满足生化处理要求[3]。何红梅等选择集厌氧、缺氧、好氧、沉淀功能于一体的生化处理系统对油页岩干馏废水进行中试试验,发现该系统对油页岩干馏废水COD、NH₃-N、油等均有较好的去除效果[4]。但是,污水处理厂运行过程中存在运行成本过高,处理能力不足等问题,因此针对页岩干馏废水高浓度氨氮的特点,开展鸟粪石法脱氨氮的实验研究。

2. 页岩干馏废水水质情况分析

本试验用水取自抚顺矿业集团页岩炼油厂均值罐的油页岩干馏废水。该部分废水水质经过8小时以上的稳定沉降,水质稳定,主要水质指标检测均值如表1:

Table 1. Water quality analysis of Fushun shale distillation wastewater

表 1. 抚顺页岩干馏废水水质分析

水质指标	监测方法	水质范围	单位
pH	Starter 3C 实验室 pH 计	9.1	—
化学需氧量(COD _{CR})	重铬酸钾法	5200	mg/L
生化需氧量(BOD ₅)	五日生化需氧量法	1200	mg/L
石油类	红外分光光度法	550	mg/L
氨氮(NH ₃ -N)	蒸馏-中和滴定法	4000	mg/L

根据表1的水质数据分析,可以判断页岩油干馏污水属于高COD、高氨氮、高含油量废水,且B/C比不足0.25,生化性较差。污水处理厂运行过程中发现,页岩干馏废水高达4000 mg/L氨氮浓度很容易对生化处理造成不利影响。如果在生化处理前适当降低氨氮浓度,可为后生物处理创造良好条件。因此探寻高效、切实可行的氨氮去除方法,对于保证页岩干馏污水深度处理回用具有重要意义。

3. 实验机理

鸟粪石学名为磷酸铵镁(MgNH₄PO₄·6H₂O),英文简称MAP。废水处理中的鸟粪石沉淀(MAP)法就是将Mg²⁺加入到含有磷酸盐和氨氮的污水中,在碱性条件下反应,反应生成难溶的鸟粪石沉淀,以实现废

水脱氮的方法, 对实现氨氮资源回收具有重大意义[5]。鸟粪石法脱氮的反应过程如下[6]:



抚顺矿业集团页岩炼油的干馏废水氨氮浓度均值达到 4000 mg/L, 属于高浓度氨氮废水, pH 值稳定在 9.1, 呈弱碱性, 水质特点适宜用鸟粪石法处理。在酸碱度适宜的情况下, 将镁源和磷酸盐投入页岩干馏废水中, 通过化学反应进而生成磷酸铵镁沉淀, 而鸟粪石正是磷酸铵镁沉淀的俗称。在农业中, 鸟粪石也可以作为一种缓释肥料, 和其他的材料相比鸟粪石有更高的肥效, 实现变废为宝的循环经济模式。

4. 实验部分

4.1. 实验所用的检测方法

主要需要检测的指标有 pH、T、氨氮;

pH 采用 Starter 3C 实验室 pH 计;

T 采用水温计;

氨氮采用蒸馏-中和滴定法(HJ 537-2009)。

4.2. 试验仪器

Starter 3C 实验室 pH 计、水温计、氨氮蒸馏装置、酸式滴定管、SHJ-6A 型水浴恒温磁力搅拌器、BS124S 型电子天平、DHG-9055A 型电热恒温鼓风干燥箱。

5. 实验过程

本实验主要进行适合页岩干馏废水的镁源和磷源药剂筛选, 同时选出最佳投加比。最后通过运行成本核算, 确定运行参数。

5.1. 主要实验参数的确定

抚顺页岩干馏废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度均值为 4000 mg/L, 氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)以游离氨(NH_3)或铵盐(NH_4^{4+})形式存在于水中, 两者的组成比取决于水的 pH 值[7]。当 pH 值偏高时, 游离氨的比例较高; 反之, 则铵盐的比例为高。通过查找文献[8] [9], 结合污水处理厂的运行情况, 确定实验过程中用 NaOH 溶液调整废水 pH, 控制在 10 左右。温度也是影响实验效果的主要因素, 通过对现场情况的调查, 结合运行成本等因素, 本实验模拟污水处理厂的进水温度, 控制在 55℃。

5.2. 实验药剂的筛选

本实验选取工业上大量应用的镁源 MgCl_2 、 MgSO_4 、 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和常见的磷源 Na_2HPO_4 、 H_3PO_4 作为主要实验药剂。将进行 $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{MgO} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 以及 $\text{MgCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 的组合试验。初步试验后, 将根据实验效果进行组合试验研究。

5.3. 实验步骤

A. 实验条件的准备: 先将恒温水浴锅预热到 55℃, 用 NaOH 溶液调整废水 pH, 控制在 10 左右。



B. 镁氮磷比例调节：根据原水的氨氮监测数据，计算出药剂投加量，先进行 $Mg:N:P = 1:1:1$ 的实验，再根据氨氮去除率调剂药剂投加量。



C. 鸟粪石的合成：在连续搅拌条件下，控制反应时间，得到鸟粪石沉淀物。



D. 泥水分离: 将步骤 C 固液混合物进行沉降分离, 得到的沉渣即为鸟粪石, 对上清液进行水质分析。



6. 实验数据分析

开展鸟粪石法处理油页岩干馏废水试验研究, 主要为了优化药剂投加种类、投加比例和工艺条件, 核算废水处理经济成本并进行技术可行性和经济合理性分析。

6.1. 药剂的初步筛选数据分析

根据鸟粪石法的反应机理, 理论上 Mg:N:P 比为 1:1:1, 在试验初期, 根据水样中的氨氮浓度, 按着 Mg:N:P 比为 1:1:1 进行药剂投加, 得出氨氮的去除率如表 2。

Table 2. The Mg:N:P ratio is 1:1:1 ammonia nitrogen removal rate of different drug combinations
表 2. Mg:N:P 比为 1:1:1 条件下不同药剂组合的氨氮去除率

药剂组合	原水氨氮浓度(mg/L)	处理后氨氮浓度(mg/L)	去除率(%)	适用性
MgCl ₂ + Na ₂ HPO ₄	4395	3257	25.89	去除效果接近
MgSO ₄ + Na ₂ HPO ₄	4395	3152	28.28	
MgO + Na ₂ HPO ₄	4395	3187	27.49	
Mg(OH) ₂ + Na ₂ HPO ₄	4395	3145	28.44	
MgCl ₂ + H ₃ PO ₄	4395	3677	16.34	效果差异性较大
MgSO ₄ + H ₃ PO ₄	4395	3534	19.59	
MgO + H ₃ PO ₄	4395	3049	30.63	
Mg(OH) ₂ + H ₃ PO ₄	4395	3029	31.08	

根据表 2 的数据, 可以看出: 磷酸根由 Na₂HPO₄ 提供时, 四种镁盐与其组合, 去除效果差异不大。磷酸根由 H₃PO₄ 提供时, 四种镁盐与其组合, 去除效果差异明显。因此, 通过初步试验结果, 考虑进行药剂优化时, 对比 Mg(OH)₂ + Na₂HPO₄ 和 Mg(OH)₂ + H₃PO₄ 两种组合药剂对页岩废水的去除效果, 并进行经济分析。

6.2. 药剂的优化实验数据分析

基于抚顺矿业集团污水处理厂的需求, 氨氮浓度达到 2000 mg/L 左右就能满足后端进水要求, 所以本实验对氨氮去除率考察数据为 50%。同时根据大量的文献资料查找, 鸟粪石法是一个可逆反应, 为了提高氨氮的去除率, 需要调整 Mg:N:P 比。本实验先按着参考文献中不同实验给出的 Mg:N:P 比进行 1:1:1 尝试性实

验, 再根据实验效果选取 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 两种组合药剂进行微调 Mg:N:P 比试验。根据参考资料的试验结果[10], 本实验的 Mg:N:P 比范围在 1~1.4:1:1~1.4 之间进行, 具体实验数据参考表 3。

Table 3. Ammonia nitrogen removal rates of the two drug combinations under different Mg:N:P ratios

表 3. 不同 Mg:N:P 比条件下两种药剂组合的氨氮去除率

Mg:N:P 比	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 组合氨氮去除率%	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 组合氨氮去除率%
1.1:1:1	29.01	32.43
1.2:1:1	30.11	33.78
1.3:1:1	31.09	36.84
1.4:1:1	32.46	39.51
1.1:1:1.1	40.12	42.15
1.2:1:1.1	43.56	46.14
1.3:1:1.1	51.20	49.16
1.4:1:1.1	52.36	50.14
1.1:1:1.2	40.32	41.36
1.2:1:1.2	43.86	44.63
1.3:1:1.2	52.57	49.52
1.4:1:1.2	52.76	50.69
1.1:1:1.3	44.32	45.14
1.2:1:1.3	46.26	45.18
1.3:1:1.3	49.15	46.25
1.4:1:1.3	51.86	48.56
1.1:1:1.4	41.52	44.56
1.2:1:1.4	46.15	47.94
1.3:1:1.4	50.48	48.84
1.4:1:1.4	53.17	50.14

从表 3 的实验结果可以看出: 氨氮去除率在 50% 以上时 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 的组合有 7 组, $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 的组合有 3 组, 最高去除率达到 53.17%, 还需考察药剂成本才能确定最佳药剂组合。

6.3. 药剂成本核算

经过一系列试验和实验处理效果分析, 确定了药剂组合和摩尔比。对目前工业镁盐和磷酸根药剂的售价调查, 发现商品 Na_2HPO_4 每吨 2100 元, H_3PO_4 每吨 5000 元, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 每吨 2800 元。根据目前的市场价格进行经济成本核算。对比组合药剂成本如表 4。

通过表 4 对不同药剂组合不同配比浓度的运行成本核算, 可以筛选出适合页岩干馏废水的药剂组合为 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 组合, Mg:N:P 比为 1.3:1:1.1, 吨水运行成本为 3.70 元, 氨氮去除率能达到 51.2%, 能满足后续的工艺需求。

Table 4. Analysis of operating costs of tons of water with ammonia nitrogen removal rate of more than 50% of the combination of agents**表 4.** 氨氮去除率达到 50%以上药剂组合的吨水运行成本分析

药剂组合	Mg:N:P 比	氨氮去除率%	吨水运行成本/元
Mg(OH) ₂ + Na ₂ HPO ₄	1.3:1:1.1	51.2	3.70
	1.4:1:1.1	52.36	3.82
	1.3:1:1.2	52.57	3.91
	1.4:1:1.2	52.76	4.02
	1.4:1:1.3	51.86	4.23
	1.3:1:1.4	50.48	5.05
	1.4:1:1.4	53.17	4.43
Mg(OH) ₂ + H ₃ PO ₄	1.4:1:1.1	50.14	5.97
	1.4:1:1.2	50.69	6.37
	1.4:1:1.4	50.14	7.17

7. 结论

本文通过对抚顺矿业集团页岩炼油厂均值罐的油页岩干馏废水进行鸟粪石沉淀法试验研究,详细考察了鸟粪石法对页岩干馏废水中的高浓度氨氮适用情况。通过对比四种常用镁盐药剂 MgCl₂、MgSO₄、MgO、Mg(OH)₂ 与两种常用磷酸根药剂 H₃PO₄、Na₂HPO₄ 的组合实验结果,并对氨氮去除效果和药剂成本分析比较。筛选出适合页岩干馏废水现场条件 pH 为 10,温度为 55℃条件下, Mg(OH)₂ + Na₂HPO₄ 药剂组合,在 Mg:N:P 比为 1.3:1:1.1 时,吨水运行成本为 3.70 元,氨氮去除率达到 51.2%,能满足后续的工艺需求。

参考文献

- [1] 韩放,高健,肖丽光,等. SDN 工艺处理页岩炼油废水的工程实例[J]. 中国高新技术企业, 2009(16): 101-102.
- [2] 肖丽光,周文权,曲艳迪. A/O-MBR 工艺处理油页岩干馏废水的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2014, 45(2): 23-26.
- [3] 鲍明福,肖丽光,周文权,等. 加压溶气气浮法处理油页岩干馏废水的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2010, 41(2): 36-38.
- [4] 何红梅,肖丽光. 一体化生化工艺处理油页岩干馏废水的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2014, 45(2): 27-29, 68.
- [5] 赵放. 鸟粪石结晶法污水脱氮除磷技术研究[J]. 工程技术研究, 2020, 5(3): 7-8.
- [6] 毋海燕. 鸟粪石结晶法处理焦化废水研究进展[J]. 净水技术, 2017, 36(z2): 78-81, 154.
- [7] 抚顺矿业集团有限责任公司. 油页岩干馏污水处理工艺[P]. 中国专利, CN200910011320.6. 2010-10-27.
- [8] 杨鸿瑞,朱洪光,周雪飞,等. 投药方式对鸟粪石法脱氮除磷的影响[J]. 环境工程学报, 2011, 5(1): 55-59.
- [9] 哈尔滨工程大学. 一种鸟粪石循环结晶法强化脱氮并回收氮磷的方法及装置[P]. 中国专利, CN201911079434.4. 2020-02-28.
- [10] 张鹏举. 鸟粪石结晶法流化床脱氮除磷技术研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2017.