

吹脱法去除渗滤液中氨的动力学及机理

Dynamics and Mechanism of Ammonia Removal by Stripping

沈耀良 (苏州城建环保学院, 苏州 215011)

Shen Yaoliang (Suzhou Institute of UC & EP, Suzhou 215011)

王宝贞 (哈尔滨建筑大学, 哈尔滨 150008)

Wang Baozen (Harbin University of Civil Engineering and Architecture, Harbin 150008)

摘要 不同条件下渗滤液中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 吹脱效果及其去除动力和机理的研究表明, 在 $\text{pH}=11$, $T=22.5^\circ\text{C}$ 及供气量为 10 L/min 的条件下, 经 5 h 的曝气吹脱, 可获得 $68.7\%\sim 82.5\%$ 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率。吹脱设备的气-水自由接触表面积(FSA)及供气量(AFR)对吹脱效果有不同的影响。吹脱过程中 NH_3 通过表面更新和向气泡的传质而从水中脱除。增大 FSA 可加速 NH_3 通过自由表面的脱除; 提高供气量则可加速 NH_3 的传质。在实际工程设计应用中, 增大 FSA 是提高处理效果经济有效的途径。

关键词 垃圾渗滤液 预处理 氨吹脱 动力学 机理

Abstract A laboratory scale study on the dynamics and mechanism of NH_3 desorption from leachate by diffused air stripping was carried out in consideration of the roles of free surface area (FSA) and air flow rate (AFR) at $\text{pH} 11$ and room temperature. The results showed that $68.7\%\sim 82.5\%$ of ammonia removal could be obtained, and the NH_3 was removed by both the description at FSA and into the air bubbles. The theoretical dynamic modeling and paractical determination indicated that the increase in FSA could lead to the enhance of NH_3 description at FSA, and the increase in AFR could lead to an improved NH_3 description into the air bubbles, with $43.0\%\sim 52.7\%$ of the total ammonia removed could be accounted for by description in the air bubbles and the rest at FSA after 5 hour stripping under the conditions of $\text{FSA}/V_L = 29.5\text{ cm}^2/\text{L}$ and $59.7\text{ cm}^2/\text{L}$ and $\text{AFR} = 10\text{ L/min}$, which suggested that the enlargement of FSA in the design of stripping tank will be the better choice for economical and effective operation of ammonia stripping from leachate.

Keywords Landfill leachate Pretreatment Ammonia stripping Dynamics and mechanism

1 引言

高浓度的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 是城市垃圾填埋场渗滤液主要水质特征之一, 亦是导致其处理难度增大的原因之一。有关研究表明, 渗滤液中 NH_4^+ 浓度可高达几千至上万毫克/升, 且占 TN 的 $85\%\sim 90\%$ [1~2]。

渗滤液须采用物化 + 生化的组合工艺进行处理 [3]。有关渗滤液中氨吹脱及其动力学和机理的研究报道在国外较少 [4,5], 国内则尚未见报道。在对吹脱法去除渗滤液中氨氮效果研究的基础上 [6], 对氨吹脱过程中气液接触表面积、曝气量等因素进行了深入的动力学和机理分析, 为渗滤液吹脱预处理工艺设施的合理设计及高效低耗运行提供科学的理论依据。

2 试验装置及方法

渗滤液水样取自杭州天子岭垃圾填埋场, 其水质情况及有关指标分析方法列于表 1。吹脱试验装置如图 1 所示。采用两种不同规格的吹脱槽 (① $\Phi 13\text{ cm}\times 40\text{ cm}$, $\text{FSA}_1 = 132.7\text{ cm}^2$; ② $\Phi 18.5\text{ cm}\times 20\text{ cm}$, $\text{FSA}_2 = 268.5\text{ cm}^2$; $\text{FSA}_2 \approx 2\text{FSA}_1$), 各装水样 (V_L) 4.5 L , 置于恒温水浴槽中。气源由空压机

提供(进行计量), 用砂芯曝气头曝气。采用 NaOH 调节 pH (因 Ca^{2+} 浓度将影响渗滤液中的磷含量, 其浓度的增加将使磷以 $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)$ 的形式而从水中去除 [4,7], 故不采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$), 并将其控制在 11 [6]。

表 1 杭州天子岭垃圾填埋场渗滤液水质及测定方法

测定指标	测定方法	浓度(mg/L)
COD	标准法	3 621
BOD	接种稀释法	2 100
$\text{HN}_4^+\text{-N}$	纳氏试剂光度法	240
TS	重量法	4 000
SS	重量法	350
色度	稀释倍数法	1 250(倍)
pH	精密 pH 试纸	6.5~7.5
外观	目测	棕黑色
Cu	原子吸收	0.207
Pb	原子吸收	0.196
Cd	原子吸收	0.012
Cr	原子吸收	0.049
Zn	原子吸收	0.462

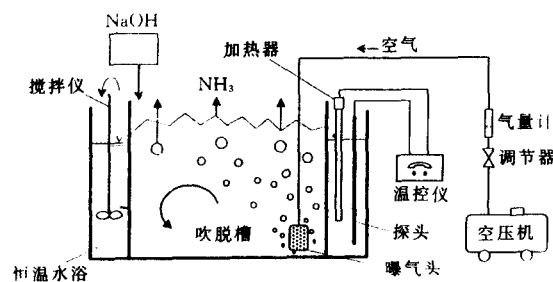


图1 氨吹脱试验装置

表2 氨吹脱试验考察指标及参数

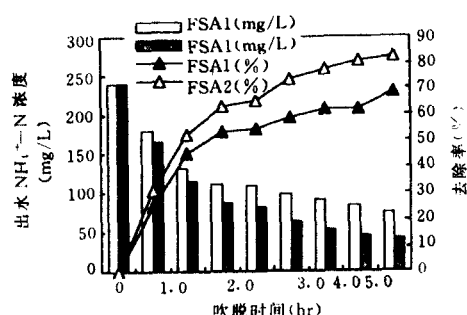
考察因素	参数
时间 t (h)	0~5
吹脱槽自由表面积 FSA* (cm^2)	132.7, 268.7
曝气量 AFR, q_A (L/min)	0, 1.0, 10.0, 15.0

*——即吹脱池中与大气接触的水表面积。

3 结果与讨论

3.1 FSA 对吹脱效果的影响及其动力学

图2为在 $T=22.5^\circ\text{C}$ 、 $q_A=10\text{ L/min}$ 及 $\text{pH}=11$ 的条件下,不同 FSA 时的 NH_3 吹脱效果及其随时间的变化。由图可见,其它条件相同时,增大吹脱池的 FSA 有利于吹脱效果的提高,可缩短达到一定吹脱效果所需的时间。经 5 h 时的吹脱, $\text{FSA}_1=132.7\text{ cm}^2$ ($\text{FSA}_1/V_L=29.5\text{ cm}^2/\text{L}$) 时 NH_4^+-N 的去除率仅为 68.7%, 而 $\text{FSA}_2=268.7\text{ cm}^2$ ($\text{FSA}_2/V_L=59.7\text{ cm}^2/\text{L}$) 则高达 82.5%, 处理后出水的 NH_4^+-N 浓度分别为 75.1 mg/L 和 42.0 mg/L 。说明吹脱池的 FSA 对吹脱效果有明显的影响。



($\text{pH}=11$, $T=22.5^\circ\text{C}$, $q_A=10\text{ L/min}$)

图2 FSA 对吹脱效果的影响

在一定温度(T)和大气压(P)下, NH_3 的脱除速率(dC/dt)可用式1表示:

$$\frac{dC_L}{dt} = -\frac{K_L A}{V_L} C_L F \quad (1)$$

式中 C_L ——液相中 NH_3 的浓度;

V_L ——吹脱槽废水体积;

K_L ——传质系数;

A ——气、液接触面积;

F —— $[\text{NH}_4^+:\text{NH}_3]$ 体系中 NH_3 的比例 ($\text{NH}_3/[\text{NH}_3+\text{NH}_4^+]$);

t ——吹脱时间。

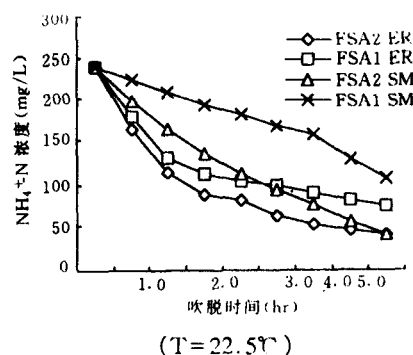
上式中 A 由液相内的气泡表面积 A_1 、气泡上升至水面时破碎后所产生的水滴表面积 A_2 和吹脱槽的自由表面积 A_3 (即 FSA) 三部分组成。 A 难以实际测定, $k_L A/V_L$ 常用总传质系数 K (反映了不同因素对 NH_3 吹脱效率的总影响) 表示。将式(1)定积分, 可得式(2)。

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = -KF(t_1 - t_2) \quad (2)$$

式中 C_1, C_2 ——时间 t_1 和 t_2 时液相中 NH_3 的浓度。

在水温为 $20\sim40^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=11$ 时, 液相中 NH_4^+ 的比例很低^[8], 因而可视 F 为 1。假定 NH_3 由液相至气相的传递符合一级动力学, 则可对研究数据作如下动力学分析。

根据式2对不同 FSA 时氨吹脱的动力学分析模拟结果示于图3, 表3列出了所模拟的动力学模式。由图可见: (1) 在不同 FSA 情况下的模拟值均高于实际测定结果; (2) 当自由表面积为 FSA_2 时, 模拟结果与实测值之间的差距要明显大于 FSA_1 的情形, 但随 FSA 的增大, 这种影响将随之减弱。其对吹脱效果的影响主要表现在对 NH_3 由液相向气相传递及其向大气中释放速度的影响。FSA 较小将影响气泡的释放, 使气泡中 NH_3 浓度过高从而影响液相中 NH_3 向气泡的传递; FSA 较大时, 由于气泡以更快速度向大气释放, 未及气泡和液相中的 NH_3 浓度达到平衡或远在达到平衡之前就离开液相, 从而利于 NH_3 从渗滤液中的脱除。在两种 FSA 时模拟得到的动力学常数分别为 0.130 和 0.223 $1/\text{h}$, 与有关报道值 0.01~0.8 $1/\text{h}$, 多为 0.1~0.2 $1/\text{h}$ 基本一致^[4,5]



($T=22.5^\circ\text{C}$)

图3 氨浓度实测值与计算值的比较

表3 不同 FSA 时吹脱动力学模拟分析及 K 值

自由表面积(cm^2/L)	动力学模式	K 值
$\text{FSA}_1/V_L = 29.5$	$\ln C_1/C_2 = 0.063 + 0.130(t_2 - t_1)$	0.130/h
$\text{FSA}_2/V_L = 59.7$	$\ln C_1/C_2 = 0.076 + 0.223(t_2 - t_1)$	0.223/h

研究中 $(\text{FSA}_2/V_L)/(\text{FSA}_1/V_L)$ 之比为 2.02。在理想条件下 K_t 应是恒定的^[9]。则当 V_L 、供气量及其它条件一定,而 A_3 由 FSA_1 增加至 FSA_2 时,在理想条件下相应的 K 值也应成比例地提高。但计算结果表明,两者的比值为 $0.223/0.130 = 1.715$,说明实际吹脱过程中,存在着气—液相间浓度梯度下降的变化。理论分析所得吹脱后渗滤液中残留 NH_3 浓度高于实际测定值的原因在于传质动力学模式中仅考虑了传质过程(即气泡)所脱除的 NH_3 ,而实际运行过程中由于强烈的曝气作用及所提供的较大自由表面积产生的气—液表面更新作用大大促进了 NH_3 从水中的脱除。在实际工程设计中应合理地增大吹脱池的 FSA/V_L 值。

3.2 AFR 对氨吹脱效果的影响及机理分析

为考察供气量对吹脱效果的影响,在两种不同 FSA 的条件下进行了不同供气量的吹脱试验(其中 $q_A = 0 \text{ L/min}$ 为对比实验,以考察不供气、无搅拌情况时 NH_3 通过 A_3 自由脱除的效果),结果示于图 4

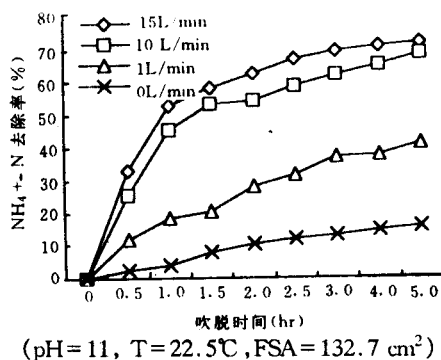


图4 供气量对吹脱效果的影响

和图 5。由图可见,在不供气及搅拌的情况下, NH_3

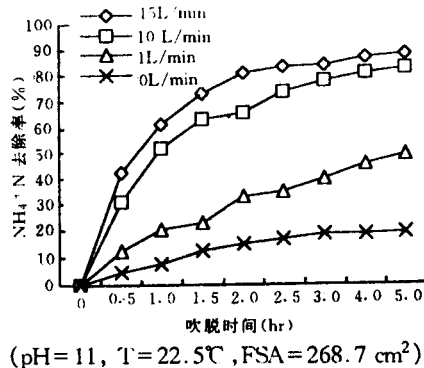


图5 供气量对吹脱效果的影响

的自然脱除率很低,5 h 后的脱除率为 15.3% (FSA_1)和 19.6% (FSA_2);在同一 FSA 供气量增大

的情况下, NH_3 的吹脱效果明显提高,供气量由低到高变化时,其吹脱效果的差距逐渐缩小。如在吹脱时间为 5 h 及 $\text{FSA}_2 = 268.7 \text{ cm}^2$ 时,供气量为 1 L/min、10 L/min 和 15 L/min 时的 NH_3 去除率分别为 47.3%、82.5% 和 88.0%。

吹脱过程中曝气有两个作用:(1) 提供充足的气泡以提高 A_1 ,使 NH_3 从废水中向气泡传递;(2) 产生强烈的搅拌以加速气—液接触界面的快速更新(即增大 A_3 、缩短气泡在液相的停留时间,加速气泡的破裂以提高 A_2),使液相中气泡内的 NH_3 浓度始终处于较低的水平以提高浓度梯度。为此亦可根据气—液传质理论进行 NH_3 吹脱的机理分析(即计算在不同供气量时由气泡去除的 NH_4^+-N 量),考察供气量对吹脱效果影响。

在应用气—液传质理论计算时,须先作以下假定:(1) 气泡由液相上升至水面时,空气泡内的 NH_3 浓度处于饱和状态,即 NH_3 在气泡内的浓度和其在液相中浓度达到平衡状态;(2) Henry 常数不随气/水比变化而变化;(3) NH_3 的分压与供气量相比很小;(4) 吹脱过程中温度保持不变。由此可建立在 Δt 时间内液相脱除的 NH_3 量与气泡内 NH_3 量相等的模式(式 3)。

$$V_L \Delta C_L = q_A C_g \Delta t \quad (3)$$

式中 q_A ——空气流量, L/min;

C_g —— NH_3 在气泡中浓度。

根据 Henry 定律有:

$$C_g = H C_L F \quad (4)$$

式中 H ——Henry 常数(无量纲系数。适用于低浓度情况。但有研究表明,当 NH_3 浓度高达 2780 mg/L 时,其值与 NH_3 浓度的变化无关^[10],其随温度的变化($5^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$)可用式(5)^[11,12]计算);

其余同前。

由式(3)和式(5)可得到式(6)。由式(6)即可计算由气泡所去除的 NH_3 量及占总去除率中的比例(式 7)。

$$H = e^{(14.48 - \frac{4341}{T})}, (\text{kPa/mol}) \quad (5)$$

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = -\frac{q_A}{V_L H F} (t_1 - t_2) \quad (6)$$

$$\text{NH}_3(\%)_{[gb]} = [1 - e^{-P}] \times 100 \quad (7)$$

式中 $\text{NH}_3(\%)_{[gb]}$ ——由气泡去除的 NH_3 ;

$$P = \frac{q_A H F}{V_L} (t_1 - t_2)。$$

表4 NH₃去除率的实际测定值与计算值(由气泡去除的NH₃)的比较*

供气量 q_A (L/min)	NH ₃ 去除实测值(S)		由气泡所去除的NH ₃ (理论计算值C)	C/S	
	FSA ₁	FSA ₂		FSA ₁	FSA ₂
0	15.3	19.6	—	—	—
1	46.8	47.3	4.3	0.092	0.091
10	68.7	82.5	35.5	0.517	0.430
15	72.1	88.0	48.2	0.668	0.548

*:(1) T=22.5℃时, $H=6.58 \times 10^{-4}$; (2) 吹脱时间 t 为5 h。

根据以上模式对试验结果计算的结果如图6所

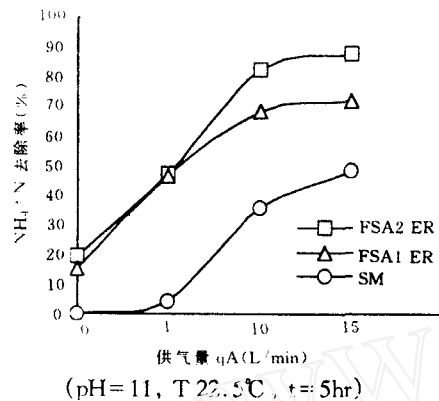


图6 不同供气量时氨去除率的实测值与理论值的比较

示。表4列出了由气泡去除的NH₃及其占总去除率的比例。由图可见,理论计算的NH₃去除率(即由气泡所去除的NH₃)要低于实际去除率。当供气量增加时,由气泡所去除的NH₃相应提高。如当供气量 $q_A=1$ L/min 时,由气泡所去除的NH₃仅为4.3%, $q=15$ L/min 时,为48.2%。此外,随FSA的提高,由气泡所去除的NH₃占实际去除率比例明显下降(表4中C/S)。因而很明显,吹脱过程所去除的NH₄⁺-N,由NH₃通过向气泡内的传递对NH₃的去除率贡献并非绝对主要,这种情况在较低的供气量和较大的FSA时尤为突出。如在供气量 q_A 为1 L/min 时,由气泡所去除的NH₃仅占实际去除率的9%左右,当 q 提高到10 L/min 时,为43%(FSA₂)和51.7%(FSA₁), q_A 提高到15 L/min 时,则分别为54.8%和66.8%。由此可见,在供气量较低时,对NH₃去除起主要作用的是A中的A₂和A₃部分,其中以A₃(即自由接触表面)为主,说明在实际运行中,为减少供气量,增大水气接触面积是很重要的。

4 结 论

在 pH=11、T=22.5℃、FSA₁=132.7 cm² (FSA₁/V_L=29.5 cm²/L) 和 FSA₂=268.7 cm² (FSA₂/V_L=59.7 cm²/L) 及 $q_A=10$ L/min 的条件下,经5 h的曝气吹脱,可使原水的NH₄⁺-N浓度由240 mg/L降至42~75.1 mg/L,去除率达68.7%~

82.5%。

吹脱过程中,NH₃主要通过由液相向气泡的传质和吹脱池自由表面的快速更新而从渗滤液中脱除。在相同供气量的条件下,增大吹脱池的FSA可有效地提高总传质系数K及总去除率。随FSA的增大,由气泡所去除的NH₄⁺-N所占总去除率的比例下降;在FSA相同的情况下,增大AFR,可明显地提高NH₃的去除率及由气泡所去除的NH₃量占总去除百分数。

增大吹脱装置的FSA和AFR均利于吹脱效果的提高。采用吹脱塔时,应侧重强化通风,而采用曝气吹脱池时,则在用地许可的情况下,应尽量增大吹脱池的FSA以节省运行费用。对渗滤液的场内氨吹脱预处理而言,由于在填埋场通常都建有大容积的贮存池,可加以综合考虑。

5 参考文献

- 1 Burton S. A. Q. et al. . Ammonia and nitrogen fluxes in landfill site: applicability to sustainable landfilling. Waste Manage. and Res. , 1998, 16(1): 41~53
- 2 Robinson H. D. et al. . Characterization and treatment of leachate from Hong Kong landfill sites. Water and Environ. Manage. , 1991, 5(3):326~335
- 3 Wang B. Z. , et al. . A pilot study on the treatment of high strength sanitary landfill leachate. European Water Pollut. Control, 1997, 7(6): 33~40
- 4 Cheung K. C. et al. . Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. Water, Air, and Soil Pollut. , 1997, 94 (1/2): 209~221
- 5 Smith P. G. et al. . The role of the bubbles in the desorption of ammonia from landfill leachate in high ph areated lagoon, Water, Air, and Soil Pollut. , 1998, 38(3/4): 333~343
- 6 沈耀良. 城市垃圾填埋场渗滤液处理技术的研究. 哈尔滨建筑大学博士学位论文,1998.10
- 7 王中民主编. 城市垃圾处理与处置. 北京:中国建筑工业出版社,1987
- 8 王宝贞主编. 水污染控制工程. 北京:高等教育出版社, 1990
- 9 Lalezary S. , et al. . Air striping of taste and odor compounds from water. JAWWA, 1984, 76(3): 83~87

驯化活性污泥法处理浆粕稀黑液

Biodegradation of Cotton Pulp Digestion Wastewater
by Acclimated Activated Sludge

杨 健 王士芬 (上海同济大学, 上海 200092)

Yang Jian & Wang Shifen (Tongji University, Shanghai 200092)

摘要 采用驯化活性污泥法与水解酸化—好氧法两种方案生物处理棉浆粕稀黑液的平行对照试验表明,驯化活性污泥可有效地去除稀黑液中易生物降解的有机物。当稀黑液 COD 进水浓度 3 000~4 000 mg/L 范围内, COD 负荷 1.8~2.0 kg/m³·d 时, COD 去除率可达 60%~65%, BOD₅ 去除率可达 85%~90%。实验同时表明水解酸化菌在水解酸化工艺条件下提高稀黑液可生化性的功能并不显著。

关键词 棉浆粕稀黑液 生物处理 驯化活性污泥

Abstract The microbial degradation with two kinds of biological process, acclimated activated sludge process and hydrolytic acidification-aerobic process, was investigated to characterize the biodegradability of the cotton pulp digestion wastewater with COD concentration 3 000~4 000 mg/L. The experimental results demonstrated that the biodegradability (BOD₅/COD) of pulp digestion wastewater could not be raised evidently by hydrolytic acidification. On the other hand, the acclimated activated sludge process resulted in good removal of BOD₅ (85%~90%) and COD (60%~65%) respectively.

Keywords Cotton pulp digestion wastewater Biological treatment Acclimated activated sludge

1 引言

河南省南杭浆粕厂是生产棉浆粕的专业生产厂家,年生产能力为 6 000 吨。棉浆粕以棉短绒和烧碱、盐酸、次氯酸钠等化工原料和助剂为主要生产原料,通过蒸煮、打浆、处砂、漂白、抄选等主要工序生产而成,是化学纤维行业生产粘胶纤维的重要原料。棉浆粕生产过程排出的生产废水可分为 3 种类型:(1)浓黑液,(2)稀黑液,(3)中段废水。实施浓黑液生产回用后,棉浆粕生产废水的治理关键在于球下洗料稀黑液的治理。稀黑液属高浓度有机废水,

其中含有大量低分子量的半纤维素、甲醇、醋酸、蚁酸、糖类等易生物降解的有机物。对于有机类型废水的处理,生物处理法与其他方法相比具有基建投资省、处理费用低、处理效果好和二次污染少等显著的优点。

2 材料与方法

2.1 废水水质

试验用废水采用南杭浆粕厂排出的棉浆粕稀黑液,其水质见表 1。

表 1 试验用棉浆粕稀黑液水质情况

废 水 种 类	COD (mg/L)		BOD ₅ (mg/L)		BOD ₅ /COD	pH	SS (mg/L)
	浓度范围	平均浓度	浓度范围	平均浓度			
稀黑液	3 000~4 000	3 500	960~1 360	1 155	0.32~0.34	11~14	4 000~6 000

2.2 试验方案与工艺流程

采用水解酸化—好氧处理工艺与传统活性污泥

法工艺两种方案进行平行对照处理试验。方案 1 采用水解酸化—好氧生化处理工艺,其流程见图 1。

- 10 Kavanaugh M. C., et al.. Design of aeration towers to strip volatile contaminants from drinking water. JAWWA, 1980, 72(12): 684~692
- 11 Dasgupta P. K., et al.. Solubility of ammonia in liquid water and denaturation of trace levels of standard gaseous ammonia. Atm. Environ, 1986, 20(12):684~692
- 12 Katehis D., et al.. Stripping and recovery of ammonia

from centrate of anaerobically digested biosolids at elevated temperatures. Water Environ. Res., 1998, 70(2): 231~240

沈耀良 博士,副教授,环保系主任。发表论文 60 余篇。

(收稿日期 1999-03-24)