

液 / 液膜吸收法处理氨氮废水过程中 渗透蒸馏的抑制

李玲¹, 王冠平², 施汉昌²

(1. 新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830008;

2. 清华大学环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘 要:对用液 / 液膜吸收法处理水中氨氮过程中, 伴生的水渗透蒸馏的抑制方法进行了研究。结果表明: 料液中氨氮浓度高, 其水的渗透蒸馏通量小; 料液中含有一定的盐分, 可抑制水的渗透蒸馏; 适当降低料液温度, 提高吸收液温度, 对抑制料液水的渗透蒸馏有一定作用, 其过程对传质系数影响不大。液 / 液膜吸收法处理含有一定盐分的, 具有高浓度氨氮的废水, 是可行的, 具有广泛的工业应用价值。

关键词:液 / 液膜吸收; 聚丙烯中空纤维膜; 水的渗透蒸馏; 抑制

中图分类号: TQ028.8

文献标识: A

文章编号: 1000-3770(2005)02-0017-4

用膜吸收技术处理水中氨氮方法有三种, 气体吹扫法、抽真空减压法、吸收剂吸收法(因膜两侧均为液体, 本文称之为: 液 / 液膜吸收法)。经研究表明^[1], 用硫酸作吸收剂的液 / 液膜吸收法来处理水中高浓度氨氮, 处理率达到我国工业废水排放的一级标准, 而且此方法耗能、耗时少、回收率高, 无二次污染, 在吸收液侧还能得到纯度很高的产品。但是, 液 / 液膜吸收法处理水中可挥发物质时, 由于常伴生着水的渗透蒸馏(尤其是料液浓度较稀, 吸收液较浓情况时, 更加突出), 结果使吸收液侧溶液浓度降低, 为产品浓缩造成困难, 增加成本, 有关这方面报道较少。本研究就是在用液 / 液膜吸收法来处理水中高浓度氨氮废水过程中, 对伴生的水渗透蒸馏的抑制方法进行探讨。

1 试验部分

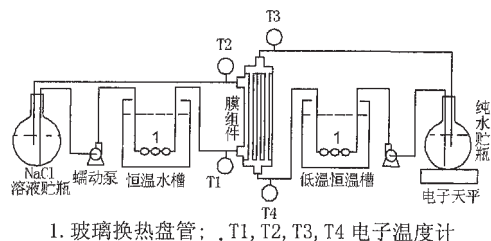
1.1 材料与设备

聚丙烯(PP)中空纤维膜(天津海水淡化所产): 纤维内径 400 μm , 壁厚 50 μm , 膜孔径 0.03 μm , 孔隙率 30%, 操作压力 0.25 MPa; 管式膜组件(自制): 膜组件是一根内径 6mm 的玻璃管, 管内封装了 75 根 PP 中空纤维膜, 有效长度为 150mm, 按中空纤维内径算总膜表面积 141.4 cm^2 , 装填密度 52%, 膜气通量

0.334 $\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$; HANNA-pH211 酸度计(荷兰); UV-1200V 分光光度计(日本岛津); DKB-1615 型低温恒温槽(上海); DKB-8A 型电热恒温水槽(上海); YZ1515W 型蠕动泵(保定); H_2SO_4 , NaCl , NH_4Cl 试剂均为分析纯。

1.2 实验装置

实验装置如图 1。这是一个双循环流程, 液 / 液膜吸收过程就是料液(自配 NH_4Cl 溶液)经调 pH=11.25 后, 由泵从料液贮槽(7)泵入中空纤维膜组件管程内, 料液中可挥发的 NH_3 进入膜孔进行扩散, 溶液流回贮槽(7); 吸收液由泵从吸收液贮槽(1)中泵入膜组件的壳程内, 在吸收了由料液传递扩散过来的 NH_3 后, 流回贮槽(1), 反复循环, 至料液中的 NH_3 浓度降至预定要求。



1. 玻璃换热盘管; T1, T2, T3, T4 电子温度计
图 1 渗透蒸馏抑制实验流程图

1.3 实验方法

1.3.1 水渗透通量的测定

收稿日期: 2003-07-25

基金项目: 清华大学“985”一期重点项目

作者简介: 李玲(1965-), 女, 工学硕士, 副教授, 从事水污染控制方面的研究。

将装有一定量的纯水或料液(注:走膜组件管程)贮瓶放在电子天平上面,改变试验条件,定时监测贮瓶重量的变化,算出水的渗透通量。

$$J=W/At \quad (1)$$

式中:W—贮瓶(7)重量的变化值(kg);

A—膜面积(m²);

t—时间(h);

J—水通量(kg/m²·h);(注:J为负值说明水由管程向壳程渗透,J为正值说明水由壳程向管程渗透蒸馏。)

1.3.2 传质系数K的测定^[2,3]

液/液膜吸收过程的传质速率可用挥发性物质的传质系数来表示。

1.3.3 氨氮浓度测定

NH₃-N浓度用国家标准 GB7479-87 测定。

2 结果与讨论

2.1 实验条件对水膜渗透通量的影响

2.1.1 温度的影响

壳程和管程纯水流速均为 20cm/s, 管程温度 19.7℃, 提高壳程水温, 使之与管程水温温差分别为 0℃、5℃、10℃、15℃、20℃, 所得水渗透通量与温度关系如图 2 所示:

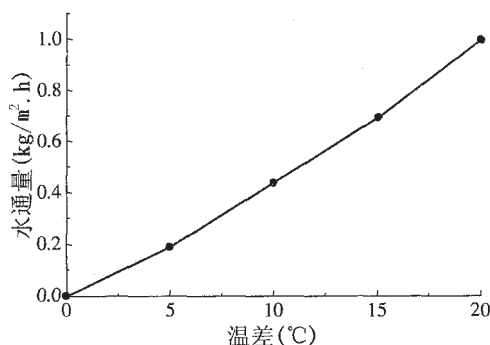


图2 温差对膜渗透通量的影响

图2表明温度越高,水的渗透通量越大。

2.1.2 盐溶液对水渗透蒸馏的影响

2.1.2.1 盐浓度影响

膜两侧温度均为 19.7℃, 壳程溶液不同含盐量对

表1 溶液含盐量对水膜渗透通量的影响

壳程 NaCl 浓度(mol/L)	管程纯水通量(Kg/m ² ·h)
0	0
1	-0.070
2	-0.164
3	-0.240
4	-0.076

管程溶液水的渗透通量的影响如表1所示。由表1可以说明:随壳程溶液中含盐量的增加,会导致管程溶液水的渗透通量升高。换句话说,溶液中含有一定的盐分,会对其水的渗透蒸馏有抑制。

2.1.2.2 盐溶液温度对水渗透蒸馏通量的影响

管程纯水温度 19.7℃, 壳程分别为 1mol/L NaCl、2mol/L NaCl、3mol/L NaCl、4mol/L NaCl 盐溶液, 提高盐溶液温度, 使之与管程水温温差分别为 0℃、5℃、10℃、15℃、20℃, 所得水渗透通量如图3所示:图3表明,提高盐溶液的温度,其水通量增加,温差越大,盐溶液对管程水的渗透蒸馏抑制效果越好。

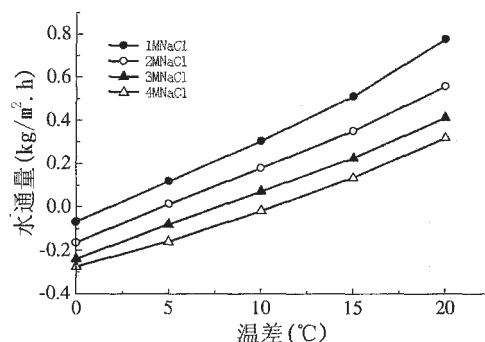


图3 盐溶液温度对水渗透通量的影响

2.1.2.3 膜两侧同时升温对水膜渗透通量的影响

表2 同时升温对水渗透蒸馏通量的影响

温度(℃)	管程水通量(Kg/m ² ·h)
9.7	-0.077
19.7	-0.111
29.7	-0.199
39.7	-0.342
49.7	-0.532

壳程为 2 mol/L NaCl 溶液, 管程为纯水, 膜两侧同时升温至 9.7℃、19.7℃、29.7℃、39.7℃、49.7℃, 测定管程水渗透通量如表2所示。

表2表明,同时升高膜两侧温度,纯水膜渗透蒸馏通量增加。也就是说,料液中不含盐时,随温度提高,其水渗透蒸馏通量增加较快,而料液中含有一定的盐分,温度提高,其水渗透蒸馏通量增加趋于减缓,有抑制作用。

2.1.3 H₂SO₄对水的膜渗透通量影响

液-液膜吸收法处理水中高浓度氨氮废水过程中,用 2mol/L H₂SO₄ 为吸收液走壳程,现提高壳程温度,与管程纯水形成一定的温差,温差越大,H₂SO₄ 溶液水的渗透蒸馏通量增加越大。由表3看出,膜两

侧温度均为 19.7°C 时, $2\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液对管程溶液水的渗透无抑制; $2\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液温度提高 5°C , 两侧水通量达到平衡, 继续提高 H_2SO_4 溶液温度, 其水渗透蒸馏通量超出纯水, 对料液的水渗透蒸馏产生抑制功能。

表 3 提高吸收液温度对水的膜渗透通量影响

温度 $^{\circ}\text{C}$ (H_2SO_4)	温差 $^{\circ}\text{C}$	水渗透通量 ($\text{kg/m}^2\text{h}$)
19.7	0	-0.147
24.7	5	0
29.7	10	0.151
34.7	15	0.309
39.7	20	0.420

2.1.4 液 / 液膜吸收过程温度对水的渗透蒸馏通量的影响

壳程为 $2\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 吸收液, 管程 $2.5\text{g/L NH}_3\text{-N}$ 料液, 流速均为 20cm/s , 在调节溶液 pH 值之前, 料液呈酸性, 这时可近似认为没有 NH_3 的挥发。同时提高两侧温度, 测定料液水的渗透蒸馏通量如图 4 所示。

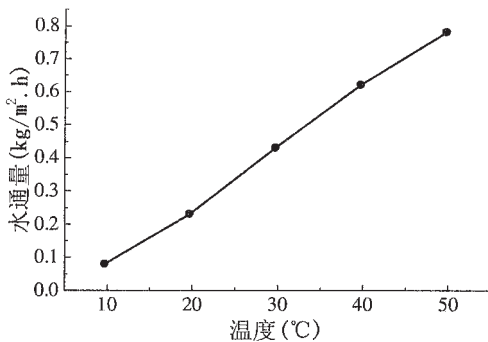


图 4 料液温度对水的渗透通量的影响

由图 4 可知, 随着温度升高, 料液的水渗透通量增加, 对吸收液的稀释作用加强。

2.1.5 料液浓度对水的渗透蒸馏通量的影响

提高料液浓度使溶液中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量分别为 2.5g/L 、 5.0g/L 、 10.0g/L 、 15.0g/L 、 20.0g/L , 测得料液水渗透通量如表 4 所示, 由表 4 看出随着料液浓度提高, 其水的渗透通量降低, 氨通量增加。

表 4 料液浓度对水的渗透蒸馏通量的影响

浓度 (g/L)	水通量 ($\text{Kg/m}^2\cdot\text{h}$)	氨通量 ($\text{Kg/m}^2\cdot\text{h}$)
2.5	-0.224	0.044
5.0	-0.210	0.087
10.0	-0.177	0.170
15.0	-0.129	0.291
20.0	-0.087	0.394

2.2 液 / 液膜吸收过程实验条件对传质系数 K 的

影响

壳程为 $2\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 吸收液, 管程为自配 NH_4Cl 料液, 流速均为 20cm/s , 调溶液 $\text{pH}=11.25$, 定时监测 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度, 求出传质系数 K 。

2.2.1 料液中含不同浓度的 NaCl 对传质系数 K 的影响

膜两侧温度均为 19.7°C , 在 $2.50\text{g/L NH}_3\text{-N}$ 料液中分别加入 1mol/L NaCl 、 2mol/L NaCl 、 3mol/L NaCl , 测定它们的传质系数 K , 结果如图 5 所示。料液中盐浓度提高, 传质系数 K 略有下降, 但降低幅度在 5% 以内。

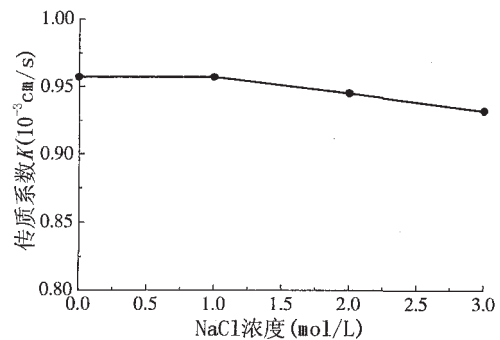


图 5 NaCl 浓度对传质系数 K 的影响

2.2.2 温度对传质系数 K 的影响

2.2.2.1 提高吸收液温度对传质系数 K 的影响

提高 $2\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 吸收液温度, 使之与料液温差分别为 0°C 、 5°C 、 10°C 、 15°C , 测定传质系数 K 分别为 0.957 、 0.957 、 0.960 、 0.957 (10^{-3}cm/s), 由此看出提高吸收液温度对传质系数 K 影响不大。

2.2.2.2 两侧同时升温对传质系数 K 的影响

同时提高吸收液与料液两侧温度, 随温度升高, 传质系数增加, 用 $\ln K$ 与 $-1/T$ 作图, 得一条直线, 符合 $K=K_0\exp(-A/T)$ [4], 说明料液温度对传质系数影响大。

2.2.3 料液浓度对传质系数 K 的影响

提高料液浓度使溶液中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量分别为 2.5g/L 、 5.0g/L 、 10.0g/L 、 15.0g/L 、 20.0g/L , 结果是: 料液浓度提高, 传质系数降低幅度在 1% 以内, 也就是说料液浓度对 K 影响很小, 但氨的膜通量与料液浓度成正比。

3 结 论

用液-液膜吸收法处理水中可挥发物质时, 水的渗透蒸馏是不可避免的, 若不加以控制, 将会严重影响吸收侧产物的浓度, 为降低料液水的渗透蒸馏现象, 可采取以下措施:

用液 / 液膜吸收法处理水中高浓度可挥发物质,效果更好,这是因为料液中含有高浓度可挥发物质,不仅对传质系数影响不大,有高的膜通量,而且可抑制水的渗透蒸馏。例如:料液 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含 2.5g/L 时,膜吸收过程料液水通量为 $0.224\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$,氨通量为 $0.044\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$; $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量 20.0g/L 时,水通量为 $0.087\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$,氨通量为 $0.394\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$ 。保证一定的传质系数 K 条件下,适当降低料液温度,提高吸收液温度。

料液中含有一定的盐分,一方面对传质系数 K 影响不大,另一方面可抑制水的渗透蒸馏;当料液温度提高,传质系数 K 提高,但盐溶液水的渗透蒸馏通量增加较小。因此用液-液膜吸收法处理含有高浓

度盐分废水中的可挥发物质,是可行的,具有广泛的工业应用价值。

参考文献:

- [1] 王冠平,方喜玲,施汉昌.膜吸收处理高氨氮废水的研究[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(7):56-60.
- [2] 沈志松,徐冬梅.充气微空膜吸收技术回收废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 研究[J].山东环境,1995,4:7-10.
- [3] M J Semmens, Ammonia Removal from Water Using Microporous Hollow Fibers [J]. J. Membrane Science, 1990, 51: 127-140.
- [4] 于伯杉,仇琦.气态膜的传质系数与温度的关系[J].水处理技术,1988,14(5):284-289.

INHIBITION OF OSMOSIS DISTILLATION BY LIQUID / LIQUID MEMBRANE ABSORPTION FOR THE TREATMENT OF AMMONIA WASTEWATER

Li Ling¹, Wang Guan-ping², Shi Han-chang²

(1. Department of Chemical and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830008, China;

2. Environment Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The inhibiting method of osmosis distillation accompanied in the course of treating ammonia wastewater by liquid/liquid membrane absorption was studied. The results showed that the higher the ammonia concentration in feed, the smaller the flux of osmosis distillation; the feed containing a certain salts can inhibit the water osmosis distillation; properly lowering temperature of feed and heightening the temperature of absorption liquid have a certain inhibiting against osmosis distillation of feed; the process has no obvious influence on mass transfer coefficient. The treatment of high strength ammonia wastewater with a certain salinity by liquid/liquid membrane adsorption is feasible and has wide value of industrial application.

Key words: liquid / liquid membrane absorption; polypropylene hollow fiber membrane; osmosis distillation; inhibition

(上接第 16 页)

EXPERIMENTAL RESEARCH ON SEAWATER TREATMENT BY ADVANCED OXIDATION METHOD

Bai Min-di, Deng Shu-fang, Zhang Zhi-tan, Bai Xi-yao

(Environmental Engineering Research Institute, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: The advanced oxidation is the update and development for Traditional thought of oxidation-chemistry and is to solve environmental pollution from the source. It adopts the method of ionization discharge in strong electric field to process H_2O_2 , O_2 into $\text{OH}\cdot$ etc. radicals, successfully solves the difficult problems in engineering field for treating water by advanced $\text{OH}\cdot$ oxidation and realize substantial improvement of water quality under the conditions of low concentration (0.6mg/L) and high speed (2.8s), nitrite and ammonium salts in water decreasing by 98.4% and 99.5% respectively and COD being undetected. As oxidation decomposition of cell remains by OH group promotes rising of TOC, metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} and non-metal As etc. decrease to different degrees. The lethality rate of unit alga, protozoon and monad reached to 100%, meanwhile it decomposed the biological remains into H_2O , CO_2 and trace inorganic salts, and remaining OH group in water into H_2O , CO_2 and O_2 . The above data show that the seawater treatment with the advanced oxidant $\text{OH}\cdot$ under strong ionization discharge meets the principal requirements of 12 articles of green chemistry and can realize "zero residue", "zero pollution" and "zero discharge".

Keywords: advanced oxidation method; strong ionization discharge; hydroxyl($\text{OH}^\cdot$); water quality