

文章编号: 1005-8893 (2005) 01-0016-04

脱除废水中氨氮的传质动力学实验及模型计算^{*}

居沈贵, 曾勇平, 祝宁东, 夏毅, 姚虎卿

(南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 测定了废水中氨氮的脱除动力学数据, 并建立合适的传质动力学模型对实验数据进行模拟计算。实验中考察了 pH、温度、氨氮起始质量浓度等因素对动力学模型参数 k 的影响, 在实验测定的范围内 k 随着溶液 pH 增大而减小, 随着溶液温度升高而减小。通过机理分析得到: 增大 pH 和升高温度, 促进了废水中氨氮的转化, 对传质过程起到强化作用, 提高过程进行的速率。为氨氮脱除动力学的进一步理论研究奠定基础, 为过程设计提供一定的参考依据。

关键词: 氨氮废水; 动力学; 传质模型

中图分类号: X 703

文献标识码: A

随着工农业生产的发展和人民生活水平的提高, 大量含氮化合物排入水中。氨氮是水相环境中的主要形态, 是水体富营养化和环境污染的一种重要污染物, 对氨氮废水的处理方法主要有: 生物法、折点氯化法、化学沉淀法、离子交换法、吹脱法、电渗析法等^[1]。目前, 国内外对氨氮废水的研究主要集中开发出新的脱氨氮处理技术, 以达到更好处理氨氮的目的和环保的要求。废水中的氨氮主要以铵离子 (NH_4^+) 存在, 吹脱法的主要机理是将废水的 pH 调节至碱性, 通过气液接触将废水中的游离氨吹脱至大气中^[2], 但在脱除废水中氨氮的传质动力学模型方面未见报道^[1~5]。本文拟采用磁力搅拌法使废水中的游离氨脱至大气中, 测定废水中的氨氮脱除动力学数据; 采用传质模型对其进行模拟计算得到动力学参数, 为氨氮脱除动力学的理论研究奠定基础, 为过程设计提供一定的参考依据。

1 实验部分

1.1 实验装置流程及操作步骤

本实验采用的装置流程如图 1 所示。

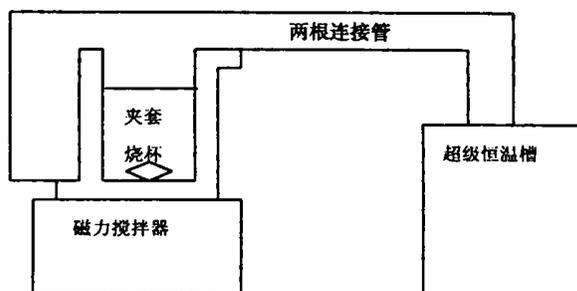


图 1 氨氮废水脱除实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment in removing ammonia-nitrogen from wastewater

取一定体积 (150 mL 左右) 的含氨氮的废水, 放入夹套烧杯中, 夹套烧杯与超级恒温槽通过两根连接管相连以保持恒温, 加入一定量的碱, 调节至所需的 pH, 目的是使 NH_4^+ 转化为 NH_3 便于脱除。磁力搅拌器使夹套烧杯内的磁性转子转动, 每隔一段时间, 取样分析废水中的氨氮质量浓度, 得到一系列质量浓度和时间的数据, 即为动力学数据。

1.2 分析方法及仪器

采用 pHs-3C 型酸度计测定 pH; 由于氨氮质量浓度较低 (最大 10 000 mg/L), 氨氮质量浓度

* 收稿日期: 2004-09-03

作者简介: 居沈贵 (1968-), 男, 江苏高邮市人, 工学博士, 副教授, 主要从事传质与分离方向的研究。

分析采用纳氏试剂光度法 (GB7479-87), 722 型分光光度计, 恒温采用 501 型超级恒温槽。

2 传质动力学模型的建立

2.1 传质过程分析

本文的传质过程分为 3 步: ①液相中的氨氮转化为氨分子, 氨分子从液相扩散至气液界面; ②在气液界面处存在一层很薄的气膜, 气膜的氨分压与液相中的氨质量浓度成平衡; ③空气中氨气分压近似为零, 气膜中的氨扩散至空气中。

由于氨氮的转化机理为 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 由于氨氮的质量浓度较小, 加碱后转化很快, 近似认为溶液中的氨氮质量浓度与氨分子质量浓度相等, 磁力搅拌的强度足够使液相中的各组分质量浓度分布均匀, 认为氨气的气相分压 p_{a1} 与液相中的摩尔分数 x 符合亨利定律; 因此本文传质过程①和②是很快完成, 控制步骤在③的扩散过程。

2.2 传质动力学模型的建立

根据 2.1 的传质过程分析, 步骤③气膜中的氨扩散至空气是整个传质过程的控制步骤, 设其传质速率为 v_a , 烧杯内溶液的高度为 h , 密度为 ρ_L , 烧杯的截面积为 S , m 为氨氮 NH_4^+ 的分子质量, 在单位时间 dt 内, 氨氮的质量浓度变化为 dx , 氨气的扩散传质量^[6]与溶液内的氨氮减少量应相等, 即:

$$v_a \times S = \frac{D}{R T p_{bm}} (p_{a1} - p_{a2}) S \delta dt = \frac{-\rho_L h S}{m} dx \quad (1)$$

式中: D —氨气在空气中的扩散系数, m^2/s ; δ —气液界面处的气膜厚度, m ; R —气体普适常数, $8.314 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}$; T —绝对温度, K ; p —总压, Pa ; p_{bm} —空气在气膜界面两侧的对数平均分压, 即:

$$p_{bm} = \frac{p_{b1} - p_{b2}}{\ln \frac{p_{b1}}{p_{b2}}} = \frac{(p - p_{a1}) - (p - p_{a2})}{\ln \frac{(p - p_{a1})}{(p - p_{a2})}} \quad (2)$$

氨气的气相分压与液相中摩尔分数符合亨利定律, 即:

$$p_{a1} = E x \quad (3)$$

空气中的氨气分压近似为 0, 即:

$$p_{a2} = 0 \quad (4)$$

气膜中的分压较低, 可认为:

$$p = p_{bm} \quad (5)$$

设总脱氨的时间为 t , 氨氮的起始质量浓度为 x_0 , 把 (3) 至 (5) 式带入 (1) 式得到:

$$\int_0^t \frac{DEm}{R T \rho_L h} dt = \int_{x_0}^x - \frac{dx}{x}, \text{ 积分得到: } \frac{DEm}{R T \rho_L h} t = \ln \frac{x_0}{x}, \text{ 令: } k = \frac{R T \rho_L h}{DEm} \text{ 称之为传质动力学参数。}$$

化简为:

$$t = k \ln \frac{x_0}{x} \quad (6)$$

如果质量浓度单位采用 mg/L , 浓度用 ρ 来表示, 则方程 (6) 转化为:

$$t = k \ln \frac{\rho_0}{\rho} \quad (7)$$

方程 (6) 或 (7) 皆称为传质动力学模型。

3 结果与讨论

3.1 pH 对传质动力学参数 k 的影响

据氨氮的加碱调节机理, 文献报道合适的 pH 范围为: 10.5~11.5, 本文在 323 K 和 pH 分别为 10.5、11.0、11.5 时, 氨氮起始质量浓度 ρ_0 为 3000.0 mg/L , 随时间 t 的变化, 分别测得溶液中的氨氮质量浓度值, 并采用传质动力学模型对实验数据进行拟合, 得到对应 k 的数值分别为: 2.089 h、1.087 h、0.659 h, 实验数据和模型结果如图 2 所示。

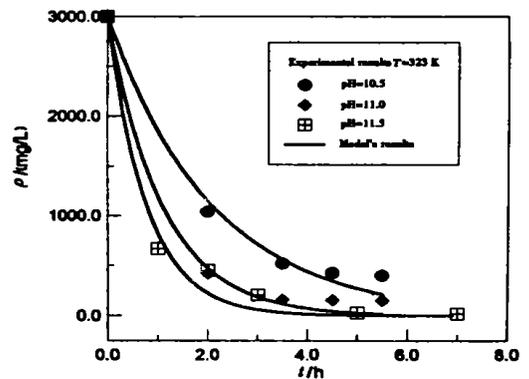


图2 pH 对氨氮脱除动力学曲线的影响 ($T=323 \text{ K}$)

Fig. 2 Kinetics curves of removing ammonia-nitrogen influenced by pH ($T=323 \text{ K}$)

从图 2 可以看出, 在相同的温度 323 K 下, 随着 pH 的增大, 氨氮的脱除效率增大。可用氨氮脱除机理反应 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 来解释, 当

pH 增大, 即 OH⁻ 离子质量浓度增大, 该反应向右移动, 氨氮转化为氨气程度增大, 因此氨氮的脱除效率随之而增大。

另外从模型的拟合参数 k 来看, 其单位与时间相同, 其物理意义可以理解为: 变化相同质量浓度所需时间, k 越小, 表明氨氮的脱除速率越大。随着 pH 增大, 氨氮转化为氨气程度增大, 过程的推动力增大, 传质速率加快, 氨氮脱除速率加快, 其传质动力学参数减小。

3.2 温度对传质动力学参数的影响

本文在 pH=11.0 时, 在 308 K 和 323 K 下, 氨氮起始质量浓度 ρ_0 为 3 000.0 mg/L, 随时间 t 的变化, 分别测得溶液中的氨氮质量浓度值, 并采用传质动力学模型对实验数据进行拟合, 得到对应传质动力学参数的数值分别为: 2.163 h、1.087 h, 实验数据和模型拟合结果如图 3 所示。

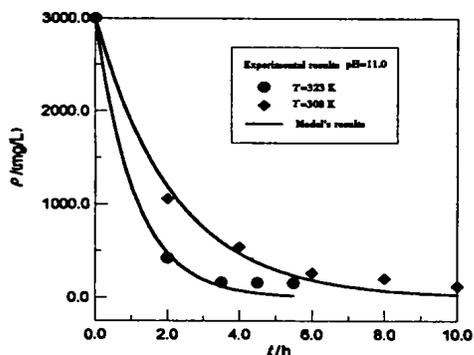


图 3 pH 为 11 时不同温度下的氨氮脱除动力学结果

Fig. 3 Results of kinetics of removing ammonia-nitrogen in different temperatures pH=11

拟合的参数结合图 3 来看, 温度升高, k 值减小, 氨氮的脱除效率高; 从脱氨机理分析来看, 温度升高, 氨气分子的扩散速度快, 脱除速率增加, $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 反应向右移动, 促进了氨氮转化, 提高氨氮的脱除效率和速率, 说明提高温度对氨氮的脱除有利。

3.3 搅拌强度对传质动力学参数的影响

本文考察了在室温 25 °C 下将氨氮溶液的 pH 调至 11.4, 不加磁力搅拌, 测定了氨氮质量浓度随时间的变化值, 如图 4 中圆点所示, 并用模型对其进行拟合, 模型拟合线与实验数据符合得很好, 得到动力学参数为 12.11 h, 其数值较大, 说明室温下自然脱除氨氮达到一定脱除效率时间较长, 这一点从图 4 可以看出。

在图 4 中还加入了有磁力搅拌脱除氨氮得数据, 以形成与自然脱除在时间上的鲜明对比, 同时结合图 2、图 3, 自然脱除一般经过 120 h, 而有磁力搅拌的一般在 10 h 以内, 说明加入磁力搅拌和提高温度, 对传质过程起到强化作用, 提高过程进行的速率, 可以大大缩短过程进行的时间。

3.4 不同 ρ_0 时传质动力学模型计算结果

本文在下列条件下: 温度为 323 K 和 pH 为 11.5, 氨氮起始质量浓度 ρ_0 分别为 3 000.0、6 000.0、10 000.0 mg/L, 随时间 t 的变化, 分别测得溶液中的氨氮质量浓度值, 如图 5 所示。传质动力学模型参数与 pH 和温度、磁力搅拌速度等有关, 氨氮起始质量浓度的变化影响过程的推动力但不影响 k 值。在本文的实验条件下, 磁力搅拌速度维持中等速度不变, 因此本文中模型参数 k 仅与 pH 和温度有关。

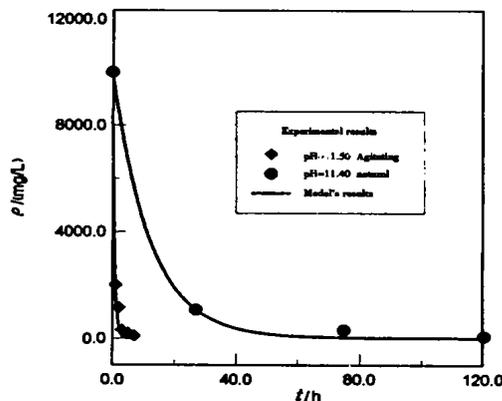


图 4 常温下自然脱除氨氮的动力学数据

Fig. 4 Kinetics data of removing naturally ammonia-nitrogen in normal temperature

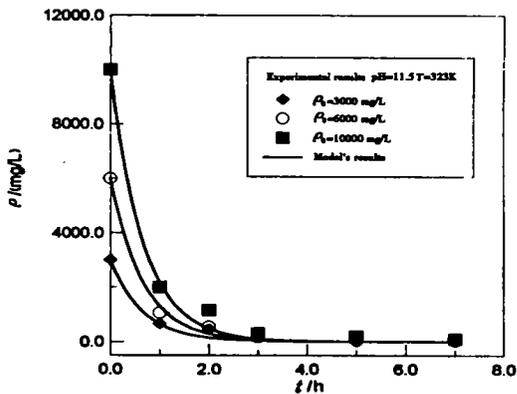


图 5 不同氨氮起始浓度时传质动力学模型计算结果

Fig. 5 Calculative results of transfer kinetics model in different concentrations containing ammonia-nitrogen in wastewater

在 3.1 中得到条件 (温度为 323 K、pH 为 11.5、 ρ_0 为 3 000.0 mg/L) 下的 k 为 0.659 h, 采用该参数对不同氨氮起始质量浓度时的动力学曲线进行模拟计算, 计算结果如图 3 的曲线所示, 模拟结果与实验数据符合良好, 说明了本文的传质动力学模型有一定的预测功能。

4 结 论

①在其它条件不变进行氨氮脱除时, 动力学参数 k 随着 pH、温度的升高及搅拌强度的增大而减小; ②加入磁力搅拌、提高温度及调高溶液的 pH, 对脱氨氮过程起到促进作用, 过程进行的速率加快, 可以大大缩短氨的脱除时间; ③采用合适的动力学传质模型, 用于模拟计算氨氮脱除动力学实验数据, 符合良好, 为氨氮脱除的理论研究提供一定

的基础。

参考文献:

- [1] 冯旭东, 王葳, 董黎明 等. 高浓度氨氮废水处理技术 [J]. 北京工商大学学报 (自然科学版), 2004, 22 (2): 5-8.
- [2] 胡孙林, 钟理. 氨氮废水处理技术 [J]. 现代化工, 2001, 21 (6): 47-52.
- [3] 徐亚同. 废水中氮磷的处理 [M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1996. 10-15.
- [4] 蒋林时, 张洪林. 含锌高浓度氨氮废水治理研究 [J]. 水处理技术, 2000, 26 (2): 120-124.
- [5] 胡允良, 张振成, 翟巍 等. 制药废水的氨氮吹脱试验 [J]. 工业水处理, 1997, 19 (4): 19-21.
- [6] 时钧, 汪家鼎, 余国琮, 等. 化学工程手册 [M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1996. (12-7) - (12-9).

Experiment and Calculation of Model on Mass Transfer Kinetics of Removing Ammonia—Nitrogen from Wastewater

JU Shen-gui, ZENG Yong-ping, ZHU Ning-dong, XIA Yi, YAO Hu-qing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The kinetics data of removing ammonia—nitrogenous from wastewater were measured in this paper. The fitted kinetics model of mass transfer was established and simulated with the kinetics experimental data. The effects of pH, temperature and the initiative concentration of ammonia—nitrogen on the model parameter k were studied. The value of k was decreasing with increasing pH and temperature of solution. The reasons were gained from mechanism analysis; increasing pH or temperature of solution, translation of ammonia—nitrogen was promoted, the mass transfer process was strengthened and the velocity of process was improved. The results can provide basis for theoretic research on kinetics model of removing ammonia—nitrogen and reference on the design of the process.

Key words: ammonia—nitrogenous wastewater; kinetics, mass transfer model