

# 膜吸收法分离回收废水中氨氮的研究

李建峰, 于水利, 姚加兴

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要:** 膜吸收法处理高浓度氨氮废水能够实现氨的回收利用。正交试验表明, 废水 pH 值是影响氨氮去除率的主要因素。氨氮传质系数  $K$  分别与废水 pH 值和废水流速呈良好的线性关系, 提高废水 pH 值和流速可以提高氨氮的去除率。废水中氨氮浓度对氨氮去除率和  $K$  值影响不大, 故而膜吸收法可适用于不同浓度的氨氮废水。当硫酸吸收液浓度  $>0.10 \text{ mol/L}$  时, 提高硫酸浓度对氨氮的去除效果影响较小, 因而可适当提高硫酸浓度; 同时, 为了抑制伴生膜蒸馏现象, 可向废水中投加盐或提高吸收液温度, 从而提高硫酸铵的回收浓度。

**关键词:** 膜吸收法; 氨氮废水; 正交试验; 氨氮回收; 伴生膜蒸馏

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)05-0080-05

## Removal and Recovery of Ammonia from Wastewater by Membrane Absorption Process

LI Jian-feng, YU Shui-li, YAO Jia-xing

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Membrane absorption process can recover ammonia from wastewater. Orthogonal experiments showed that the pH value of the wastewater was the main factor in the removal of ammonia. Ammonia mass transfer coefficient  $K$  showed a good linear relationship with the pH value and flow rate of wastewater, separately. Therefore, ammonia removal efficiency could be improved by increasing the pH value and the flow rate of wastewater. The ammonia concentration in wastewater showed little impact on ammonia removal or  $K$  values, which indicated that membrane absorption was suitable for a large range of wastewater ammonia concentrations. When the concentration of sulfuric acid was greater than  $0.10 \text{ mol/L}$ , the removal of ammonia was less relevant to the increase of the sulfuric acid concentration. In order to control associated membrane distillation and to increase the recovery of ammonium sulfate, it is recommended to add salt to the wastewater or increase the temperature of sulfuric acid.

**Key words:** membrane absorption; ammonia wastewater; orthogonal experiment; ammonia recovery; associated membrane distillation

高浓度氨氮废水的任意排放, 不仅会污染水体, 而且还会造成资源浪费<sup>[1~3]</sup>。目前去除水中氨氮的方法有吹脱法、生物脱氮法、化学氧化法以及离子交

换法等<sup>[4~6]</sup>, 这些方法均存在处理效果不好或成本高的缺点, 而且对于高含盐氨氮废水, 上述方法难以适用<sup>[7]</sup>。膜吸收法能够在常温常压下浓缩并回收

废水中的氨,实现氨氮的回收利用。

膜吸收法处理氨氮废水过程中,废液和吸收液(如硫酸)分隔于疏水微孔膜两侧,在  $\text{NH}_3$  浓度差的推动下,废液侧  $\text{NH}_3$  在废液-膜界面挥发,以气体的形式进入膜孔并扩散到膜另一侧,在膜-吸收液界面被吸收,生成可回收且不挥发的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。同时废液侧  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NH}_3$  的平衡被破坏,  $\text{NH}_4^+$  进一步转化为  $\text{NH}_3$ ,继续膜吸收过程。笔者采用 PP 中空纤维膜组件,以硫酸为吸收液,探讨高浓度氨氮废水的 pH 值、流速以及吸收液的浓度和流速等对膜分离回收氨效率的影响。

## 1 试验装置及方法

### 1.1 试验装置

氨氮废水和吸收液分置于两个水箱中,通过蠕动泵进入膜组件,在膜组件中发生中和反应。在进水端设置压力表和流量计,控制运行的压强和流量。试验装置如图 1 所示。

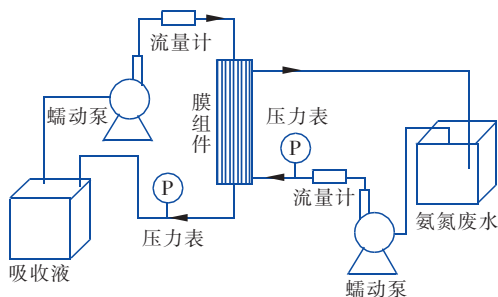


图1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

### 1.2 膜组件

试验采用疏水性聚丙烯中空纤维膜,膜内径为 0.38 mm、外径为 0.5 mm,膜孔径范围为 0.01 ~ 0.1  $\mu\text{m}$ ,孔隙率 > 60%。水及各种非挥发性溶质不能浸润并进入膜,只有挥发性溶质可以气态形式扩散并通过膜。膜组件性能参数如下:采用聚丙烯中空纤维膜,最大进水浊度为 30 NTU,最大进水压力为 0.3 MPa,最高工作温度为 60  $^{\circ}\text{C}$ ,壳体材料为 ABS,膜通量为 260 ~ 300  $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,膜面积为 0.3  $\text{m}^2$ ,进水 pH 值范围为 0 ~ 13。

### 1.3 氨氮去除率和传质系数计算

废水的氨氮去除率用式(1)计算,氨氮的传质系数用式(2)计算<sup>[8]</sup>。

$$n = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = \frac{KAt}{V} \quad (2)$$

式中: $n$  为氨氮的去除率,%; $K$  为总传质系数,  $\text{cm/s}$ ;  $c_0$  为废水中挥发性物质初始浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $c_t$  为废水中挥发性物质  $t$  时刻的浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $A$  为膜面积,  $\text{cm}^2$ ;  $V$  为废水体积,  $\text{mL}$ ;  $t$  为时间,  $\text{s}$ 。

绘制  $\ln(c_0/c_t)$  与  $t$  的曲线,计算出斜率  $b$ ,依据式(3)计算出氨氮的传质系数  $K$ 。

$$K = bV/A \quad (3)$$

## 2 结果和讨论

### 2.1 膜组件进水方式对去除氨氮的影响

取 500 mL 浓度为 0.20 mol/L 的硫酸吸收液,流速为 5.11  $\text{cm/s}$ ,温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ ;取 500 mL 氨氮浓度为 3 000  $\text{mg/L}$  的废水,调节其 pH 值为 10,流速为 4.48  $\text{cm/s}$ ,温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ 。进行两次试验:试验 I 为废水走管程、吸收液走壳程;试验 II 为废水走壳程、吸收液走管程。试验结果如图 2 所示。

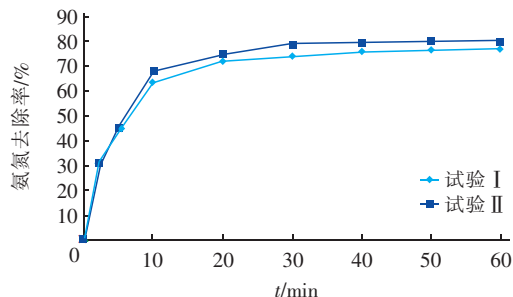


图2 不同进水方式对氨氮去除率的影响

Fig. 2 Influence of influent ways on removal of ammonia

由图 2 可知,当废水走壳程时,3 000  $\text{mg/L}$  氨氮废水在 60 min 时的去除率为 80.25%,当废水走管程时,60 min 时氨氮去除率为 76.96%,两者的氨氮去除率相差不大。计算得到试验 I、II 的氨氮传质系数  $K$  分别为  $2.85 \times 10^{-6}$ 、 $2.92 \times 10^{-6}$   $\text{m/s}$ ,可见废水走管程或走壳程对氨氮的传质系数影响也不大。考虑到膜组件端头以及膜内腔堵塞等其他因素,宜采用废水走壳程、吸收液走管程的流程,后续试验均采用该流程。

### 2.2 膜吸收系统运行工况优化

选取膜吸收法系统中可控的废水 pH 值、废水流速、硫酸吸收液浓度和流速进行四因素四水平的正交试验。其他运行条件:运行温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ ,废水中氨氮浓度为 3 000  $\text{mg/L}$ ,测定 60 min 时氨氮去除率。正交试验结果见表 1。

表1 正交试验结果

Tab.1 Orthogonal experiment results

试验号	废水 pH 值	吸收液流速/ (cm·s <sup>-1</sup> )	吸收液浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	废水流速/ (cm·s <sup>-1</sup> )	去除率/ %
1	8	7.98	0.05	2.57	6.13
2	8	6.81	0.10	3.40	9.65
3	8	5.11	0.20	4.48	3.40
4	8	4.29	0.50	5.99	5.12
5	9	7.98	0.10	4.48	31.49
6	9	6.81	0.05	5.99	32.12
7	9	5.11	0.50	2.57	20.89
8	9	4.29	0.20	3.40	27.34
9	10	7.98	0.20	5.99	79.56
10	10	6.81	0.50	4.48	79.59
11	10	5.11	0.05	3.40	59.43
12	10	4.29	0.10	2.57	80.49
13	11	7.98	0.50	3.40	99.25
14	11	6.81	0.20	2.57	94.77
15	11	5.11	0.10	5.99	95.14
16	11	4.29	0.05	4.48	75.53
$\bar{k}_1$	6.07	54.11	43.30	50.57	
$\bar{k}_2$	27.96	54.03	46.32	48.92	
$\bar{k}_3$	74.77	44.71	51.27	47.50	
$\bar{k}_4$	91.17	47.12	51.21	52.99	
R	85.10	9.40	7.97	5.49	

从表1可得,影响膜吸收法处理氨氮废水的因素排序为 pH 值 > 吸收液流速 > 吸收液浓度 > 废水流速。吸收液流速分别为 7.98、6.81 cm/s 时的去除率相差不大,考虑到经济因素最终选择 6.81 cm/s。故而最优工况条件是:废水 pH 值为 11,硫酸吸收液流速为 6.81 cm/s,硫酸浓度为 0.20 mol/L,废水流速为 5.99 cm/s。最优工况下 60 min 时氨氮去除率可达 95% 以上。

### 2.3 废水 pH 值对去除氨氮的影响

取 500 mL 浓度为 0.20 mol/L 的硫酸吸收液至吸收液箱中,温度为 25 ℃;取 500 mL 氨氮浓度为 3 000 mg/L 的废水至废液箱中,温度为 25 ℃。吸收液流速为 5.11 cm/s,废水流速为 4.48 cm/s,调节废水 pH 值分别为 8、9、10、11,测定氨氮的去除率及传质系数。结果表明,当进水 pH 值从 8 提升到 11 的过程中,60 min 时对氨氮的去除率从 19.75% 提高到 97.20%,传质系数从  $3.28 \times 10^{-7}$  m/s 增大到  $4.1 \times 10^{-6}$  m/s,均上升明显。可见 pH 值对膜吸收法处理高氨氮废水的影响是十分显著的,废水的 pH 值越高,氨氮去除率越高,氨氮的传质系数也越

高。

pH 值对氨氮去除的影响可以用铵根离子的水解平衡解释。随着 pH 值的增大,溶液中的 OH<sup>-</sup> 浓度增加,使得反应向更利于产生 NH<sub>3</sub> 的方向进行。继而 NH<sub>3</sub> 分子透过疏水微孔膜被硫酸吸收液吸收。

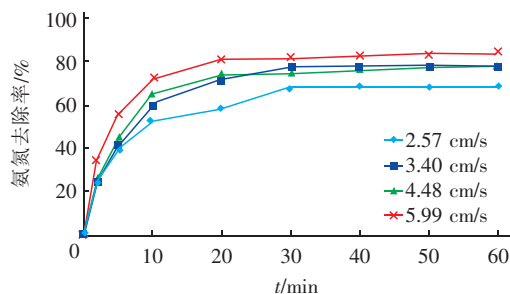
氨水在 25 ℃ 时的电离常数  $K_b = 1.77 \times 10^{-5}$ , 电离常数与溶液中离子浓度的关系见式(4)。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (4)$$

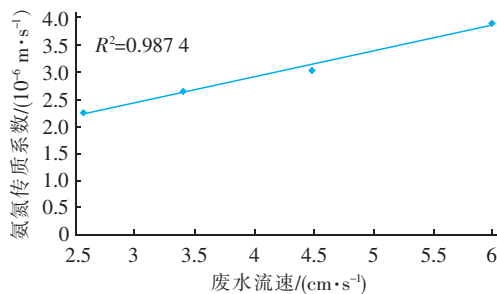
可依据公式(4),计算出不同 pH 值下废水中 NH<sub>3</sub> 占总氨氮的百分数。结果表明,当 pH 值增大到 11 后, NH<sub>3</sub> 占到 98.26%, 继续提高 pH 值, NH<sub>3</sub> 的百分数增加不大,氨氮去除率也将无法显著提高,这与试验结果相吻合。而且继续提高 pH 值还会增加药品消耗,对膜组件产生损害。

### 2.4 废水流速对去除氨氮的影响

分别取 500 mL 废水与硫酸吸收液,废水中氨氮浓度为 3 000 mg/L, pH 值为 10, 硫酸浓度为 0.20 mol/L, 温度为 25 ℃, 吸收液流速为 5.11 cm/s, 调节废水流速分别为 2.57、3.40、4.48、5.99 cm/s, 测定氨氮去除率及其传质系数, 如图 3 所示。



a. 废水流速对氨氮去除率的影响



b. 废水流速对氨氮传质系数的影响

图3 废水流速对氨氮去除率及其传质系数的影响

Fig.3 Influence of wastewater flow rate on removal rate and mass transfer coefficient of ammonia

由图3可以看出,随着废水流速的增加,氨氮去除率有明显上升的趋势,氨氮传质系数与废水流速

具有良好的正相关关系。即提高废水的流速,既可以提高氨氮的传质速率,同时也可以提高氨氮的去除率。

膜吸收法去除氨氮的总传质阻力包括废水侧液膜阻力、纤维膜本身的阻力和吸收液侧液膜阻力<sup>[8]</sup>。对于给定的膜组件,膜的传质系数是一定的。吸收液侧发生酸碱中和反应,反应十分迅速,吸收液侧阻力可以忽略不计。因此总传质阻力主要取决于废水侧传质阻力。挥发性组分从液相主体转移到气相主体的传质系数  $K_f$  可由下式计算<sup>[9]</sup>:

$$\frac{K_f d}{D_F} = 1.64 \left( \frac{d^2 V_F}{l D_F} \right)^{1/3} \quad (5)$$

式中:  $D_F$  为挥发性组分在废水中的扩散系数;  $d$  为膜丝直径;  $l$  为膜组件长度;  $V_F$  为废水流速。

从式(5)可以看出,废水侧传质系数与废水流速的  $1/3$  次方成正比。加快废水的流速,废水侧液膜厚度会减小,废水中挥发性组分的扩散系数会相应增大。同时废水流速的加快还可以减轻废水中的浓差极化现象。因此废水中氨氮的总传质阻力减小,  $\text{NH}_3$  的扩散速度加快,单位时间内更多的  $\text{NH}_3$  通过中空纤维膜被硫酸吸收,从而使得氨氮的传质系数有较大程度的提升。因此,在处理过程中可选择较高的废水流速来提高氨氮的去除率。

## 2.5 氨氮初始浓度对去除氨氮的影响

分别取 500 mL 氨氮浓度分别为 1 000、3 000、5 000 和 7 000 mg/L 的废水,流速为 4.48 cm/s, pH 值为 10; 取 500 mL 浓度为 0.50 mol/L 的硫酸吸收液,吸收液流速为 5.11 cm/s, 温度为 25 °C。测定氨氮的去除率和传质系数。结果表明, pH 值为 10 时, 氨氮浓度在 1 000 ~ 7 000 mg/L 范围内变化, 60 min 时氨氮去除率均在 80% 左右, 而且氨氮初始浓度的变化对其传质系数  $K$  的影响也不大, 四个浓度下对应的氨氮传质系数分别为  $2.47 \times 10^{-6}$ 、 $2.58 \times 10^{-6}$ 、 $2.34 \times 10^{-6}$ 、 $2.10 \times 10^{-6}$  m/s。可见膜吸收法处理高氨氮废水的抗冲击能力较强, 只要保持较高的废水 pH 值, 废水中氨氮浓度的高低并不会对氨氮去除率产生显著影响, 因此十分适合浓度变化范围大的高浓度氨氮废水的处理。

## 2.6 吸收液浓度对去除氨氮的影响

取 500 mL 氨氮浓度为 3 000 mg/L 的废水, pH 值为 10, 废水流速为 4.48 cm/s, 温度为 25 °C; 取 500 mL 浓度分别为 0.05、0.10、0.20 和 0.50 mol/L

的硫酸吸收液, 吸收液流速为 5.11 cm/s。测定氨氮的去除率和传质系数。结果表明, 硫酸浓度为 0.10 ~ 0.50 mol/L 时, 氨氮去除率基本相同, 没有显著差别, 均可达到 80% 左右; 氨氮传质系数上升不大, 由  $2.78 \times 10^{-6}$  m/s 上升到  $3.03 \times 10^{-6}$  m/s。硫酸吸收液浓度为 0.05 mol/L 时, 氨氮去除率显著下降为 68.60%, 氨氮传质系数也明显下降为  $2.10 \times 10^{-6}$  m/s。

当硫酸吸收液浓度较高时, 在通过膜孔扩散至吸收液侧的  $\text{NH}_3$  与硫酸的反应中, 硫酸含量占绝对优势, 可将  $\text{NH}_3$  迅速吸收, 因此继续增加硫酸浓度, 对于氨氮的去除率没有显著影响; 当硫酸吸收液浓度较低时, 氨氮的浓度与硫酸浓度相差不大, 硫酸无法完全吸收氨气, 这就使得氨气在废水侧与硫酸吸收液侧的浓度差较低, 氨气的扩散速度较低, 所以在相同时间内氨氮去除率下降。为了保持较高的氨氮去除率, 可将硫酸浓度提高到 0.10 mol/L 以上。同时为了提高硫酸铵的回收浓度, 可适当提高硫酸浓度, 但不可过高, 以免腐蚀设备。

## 2.7 伴生膜蒸馏现象对氨氮回收的影响

取 500 mL 氨氮浓度为 3 000 mg/L 的废水, 调节其 pH 值为 11。取 500 mL 浓度为 1 mol/L 的硫酸吸收液(足量)。在温度为 25 °C、吸收液流速为 5.11 cm/s、废水流速为 4.48 cm/s 的情况下(60 min 时氨氮去除率 > 95%, 以 95% 计), 连续进行 8 h 试验, 每 1 h 更换一次废水, 不更换硫酸溶液。将吸收液中氨氮浓度随时间的变化与理论值作比较。伴生膜蒸馏对吸收液富集氨氮浓度的影响见图 4。

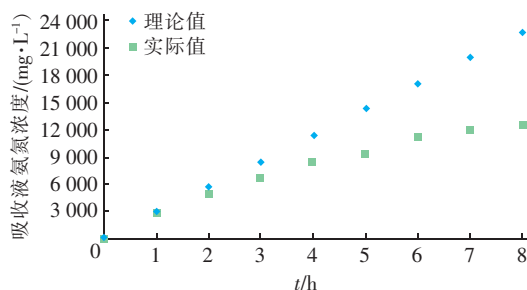


图4 伴生膜蒸馏现象对吸收液富集氨氮浓度的影响

Fig. 4 Effect of associated membrane distillation on enrichment of ammonia

由图4可以看出, 在实际运行过程中, 吸收液中硫酸铵浓度的增加情况与理论值存在较大差距, 并且这种差距随运行时间的增加而加大。运行 3 h 时, 硫酸吸收液中氨氮浓度为 6.64 g/L, 是理论值的



77.76%,运行8 h后硫酸吸收液中氨氮浓度为12.59 g/L,仅为理论值的55.22%。这是由于伴生膜蒸馏现象的存在,使得水以水蒸气的形式不断从废水侧转移到吸收液侧,稀释了吸收液的浓度,致使膜吸收法处理高氨氮废水的效率降低,并且影响了硫酸铵在吸收液中的富集。

伴生膜蒸馏现象产生的本质原因是废水侧和吸收液侧存在水的饱和蒸汽压差,因此可用如下方法来抑制伴生膜蒸馏现象:一是提高吸收液侧水的饱和蒸汽压,可通过适当提高吸收液温度来实现;二是降低废液侧水的饱和蒸汽压,可通过向废液中投加盐或适当降低废液温度实现。在实际生产中,降低废液温度不仅会增加成本,而且也会降低氨氮的传质速率,因此膜吸收法更适用于处理高盐氨氮废水。

### 3 结论

① 通过正交试验,确立了膜吸收法处理氨氮废水的最优工况条件,即废水pH值为11,吸收液流速为6.81 cm/s,吸收液浓度为0.20 mol/L,废水流速为5.99 cm/s。最优工况下,60 min时氨氮去除率可达95%以上。废水pH值是影响氨氮去除率的最主要因素,其他依次是废水流速、吸收液浓度和吸收液流速。

② 当硫酸吸收液浓度较高( $>0.10$  mol/L)时,氨氮在废液-膜界面的传质是整个膜吸收过程的控制过程,适当提高废水pH值(pH值 $<11$ )和废水流速均能提高氨氮在废液-膜界面的传质效率,从而可提高整个膜吸收过程的氨氮去除率。

③ 废水中氨氮浓度对氨氮去除率及传质系数的影响不大,可见膜吸收法处理氨氮废水的抗冲击能力较强,适合浓度变化范围大的氨氮废水处理。

④ 当硫酸吸收液浓度 $>0.10$  mol/L时,氨氮去除率和传质系数均变化不大,从而可在不腐蚀设备的前提下适当提高硫酸浓度,以提高硫酸铵的回收浓度。

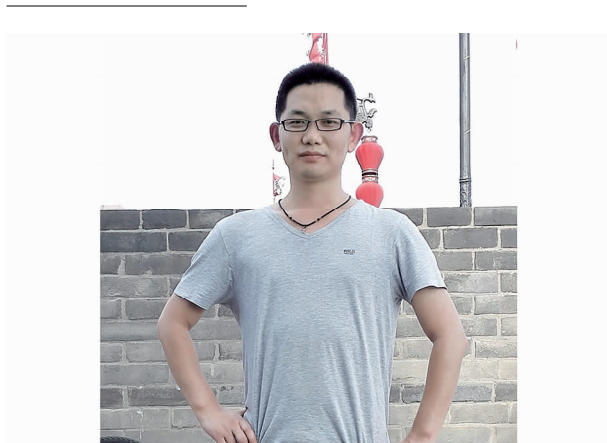
⑤ 由于伴生膜蒸馏现象的存在,膜吸收法更适用于处理高含盐氨氮废水。若废水含盐度不足,也可通过向废水中投加盐或适当提高吸收液温度来抑制伴生膜蒸馏现象,从而实现氨氮的高效回收。

### 参考文献:

[1] 岳耀冬,李军,王昌稳,等. 好氧颗粒污泥处理高氨氮污水的半亚硝化研究[J]. 中国给水排水,2016,32

(1):17-22.

- [2] 聂水源,祝群力,朱明巍. 两级A/O融合工艺处理高氨氮煤化工废水[J]. 中国给水排水,2015,31(20):68-70.
- [3] 吴月华,盛德洋,张锡辉,等. 活性无烟煤过滤去除饮用水中氨氮研究[J]. 中国给水排水,2015,31(11):56-59.
- [4] Ghafari S, Hasan M, Aroua M K. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater—a review[J]. Bioresour Technol, 2008, 99(10):3965-3974.
- [5] Cassidy D P, Belia E. Nitrogen and phosphorus removal from an abattoir wastewater in a SBR with aerobic granular sludge[J]. Water Res, 2005, 39(19):4817-4823.
- [6] Ruiz G, Jeison D, Rubilar O, et al. Nitrification-denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters[J]. Bioresour Technol, 2006, 97:330-335.
- [7] Lu J, Li B, Wang L, et al. Utilization of ammonia-containing wastewater by combining membrane absorption and vacuum membrane distillation[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2014, 89(2):312-321.
- [8] Xu Z, Li L, Shen Z. Treatment of praziquantel wastewater using the integrated process of coagulation and gas membrane absorption[J]. Water Res, 2005, 39(10):2189-2195.
- [9] Sonawane J V. Separation of uranium and plutonium from aqueous acidic wastes using a hollow fiber supported liquid membrane[J]. Sep Sci Technol, 2005, 39(6):1295-1319.



作者简介:李建峰(1990-),男,山东安丘人,硕士研究生,研究方向为膜分离及水处理技术。

E-mail:1304347987@qq.com

收稿日期:2016-08-29