

# 真空膜蒸馏用于脱除水中氨的传质性能研究

李兆曼 丁忠伟\* 刘丽英 杨祖荣  
(北京化工大学化学工程学院,北京 100029)

**摘要:**对真空膜蒸馏脱除水中氨过程总传质系数的计算式进行了理论推导,并以真空膜蒸馏实验考察了料液温度、料液浓度及 pH 值对总传质系数影响。实验结果表明,随料液温度和 pH 值的增加,总传质系数明显增大,但 pH 值升至 11 后,总传质系数的变化不再明显。在实验所涉及的范围,料液浓度对总传质系数的影响不大。总传质系数理论计算值与实验测定值吻合较好。

**关键词:**含氨废水;真空膜蒸馏;传质系数

**中图分类号:** TQ028.8

## 引言

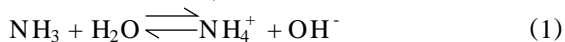
氨氮作为一种营养性污染物,被认为是导致水体富营养化的主要物质之一,控制或去除污水中的氨氮是当前环境科学与技术领域的研究热点之一。而氨态氮则是水相环境中氮的主要形态,是水体富营养化和环境污染的一种重要污染物质<sup>[1-2]</sup>。在目前常用的处理氨氮废水的技术中,物理吹脱法能耗较高且脱除效果不是很好;物理化学法存在投药量太大和污染物转移等缺点;生物法脱氮处理效果好,能达到国家排放标准,但也存在工程投资、运行费用较高,运行时间相对较长等缺点<sup>[3-5]</sup>。膜分离技术具有操作接近于常温、低压、无二次污染等优点,为氨氮废水的处理提供了新的思路。已有采用膜化学吸收或直接接触式膜蒸馏处理氨氮废水的研究报道<sup>[6-7]</sup>。真空膜蒸馏(VMD)技术被认为很适合于脱除水中的挥发性物质,因而在处理氨氮废水方面应该能有所作为。唐建军等人<sup>[8]</sup>在这方面进行了一些研究工作,主要考察了料液温度、流量、真空度等对脱氨率和传质系数的影响。但总体来说,这方面的研究报道还较少,有一些基础性问题还有待深入认识。例如,氨溶于水时存在溶解平衡,溶液的 pH 值应该对脱氨传质过程有影响。与此相关的就是料

液浓度对传质过程或传质系数可能有影响,因为水中氨的浓度对溶液 pH 值是有影响的。本文以理论分析与实验相结合的方式,主要考察真空膜蒸馏脱氨时料液的温度、pH 值和起始浓度对过程传质系数的影响。

## 1 理论部分

### 1.1 传质系数

在氨的水溶液中,存在如下溶解平衡:



在 VMD 膜组件中,含氨水溶液流过膜的一侧。对溶液中的  $\text{NH}_3$  或  $\text{NH}_4^+$ ,取浓度边界层内的某一薄层进行定态质量衡算,可得到如下描述边界层内组分浓度分布的方程式

$$D_j \frac{d^2 c_j}{dz^2} + ar = 0 \quad (2)$$

式中,  $D_j$  为  $j$  组分在水中的扩散系数;  $c_j$  为  $j$  组分的浓度;  $r$  为  $\text{NH}_3$  的反应生成速率。因数  $a$  对  $\text{NH}_3$  为 1,对  $\text{NH}_4^+$  为 -1。

式(2)所包含的微分方程组具有如下边界条件

$$z = 0, c_1 = c_{1,0}, c_2 = c_{2,0}$$

$$z = l, c_1 = c_{1,\text{fm}}, c_2 = c_{2,\text{fm}}$$

将式(2)所包含的关于  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4^+$  的两个方程式相加,并积分两次,可得

$$N = k_f (c_1 + c_2 - c_{1,\text{fm}} - c_{2,\text{fm}}) \quad (3)$$

式中,  $N$  为总氨(包括  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4^+$ )传质速率;  $k_f = D/l$  (假设  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4^+$  在水中的扩散系数相等,均为  $D^{(6)}$ ),为料液侧的对流传质系数。本文采用前期工作得到的关联式<sup>[9]</sup>计算其值

收稿日期: 2005-06-28

基金项目: 国家自然科学基金(20206003)

第一作者: 女,1971年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: dingzw@mail.buct.edu.cn

$$k_f = 0.183 \frac{D}{d} \text{Re}^{0.566} S_c^{1/3} \quad (4)$$

其中氨在水的扩散系数  $D$  可由下式估算<sup>[10]</sup>

$$D = \frac{BT}{6 R_0} \quad (5)$$

氨溶解于水的平衡常数定义如下:

$$K_b = \frac{c_2 c_3}{c_1} \quad (6)$$

考虑到(3)中  $c_1 + c_2$  为溶液中氨的总浓度  $c$ , 并将式(6)代入式(3), 可得

$$N = k_f (c - c_{1, \text{fm}} - \frac{K_b c_{1, \text{fm}}}{c_3}) \quad (7)$$

$\text{NH}_3$  的跨膜传质速率等于其传质系数与膜两侧  $\text{NH}_3$  分压差之积。考虑到 VMD 真空侧压力很低, 其中  $\text{NH}_3$  的分压可近似认为等于 0; 在料液侧膜表面处氨与水达到平衡, 可以使用 Henry 定律。因此, 跨膜传质速率可写为:

$$N = k_m c_{1, \text{fm}} \quad (8)$$

其中跨膜传质系数  $k_m$  可按下式计算<sup>[10]</sup>

$$k_m = \frac{H D_m}{\delta} \quad (9)$$

当真空侧氨分压接近于 0 时, 总传质速率可表示为

$$N = Kc \quad (10)$$

通过整理式(7)、(8)、(10)可以得出总传质系数  $K$  计算式如下

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_m} \left( 1 + \frac{K_b}{c_3} \right) \quad (11)$$

### 1.2 测定总传质系数的基本原理

取平面膜组件某一微元段  $dL$ , 对总氨进行质量衡算

$$-Qdc = KcdA \quad (12)$$

相应的边界条件为: 膜组件入口处,  $A = 0, c = c_0$ ; 膜组件出口处,  $A = A, c = c_L$ 。对式(12)积分可得

$$\ln \frac{c_0}{c_L} = \frac{KA}{Q} \quad (13)$$

本实验采用间歇操作脱氨, 对料液槽进行总氨质量衡算有:

$$dVc_0 = YQ(c_0 - c_L)dt \quad (14)$$

$$dV = -\frac{JA}{d}dt \quad (15)$$

将式(13)、(14)代入式(15)消去取  $c_L$ , 并积分可得

$$\frac{JA}{Q(1 - \exp(-KA/Q) - JA/Q)} \ln \frac{c_0^0}{c_0^t} = -\ln \left( 1 - \frac{JA}{V^0} \right) \quad (16)$$

式中的浓度是指料液槽内总氨(等于膜组件入口处的)浓度, 这些浓度可在实验过程中取样分析测定。

可以看出, 以  $\ln(c_0^0/c_0^t)$  对  $-\ln \left( 1 - \frac{JA}{V^0} \right)$  作图可得到一条直线, 由所得直线的斜率可求过程总传质系数。

## 2 实验部分

### 2.1 实验用膜

实验用聚四氟乙烯膜 (PTFE) 由北京塑料研究所提供, 其结构参数  $r$  和  $\delta$  由课题组通过气体渗透实验来确定, 结果如表 1 所示。这两个参数用于总传质系数的计算。

表 1 实验用膜情况

Table 1 Specification of the membrane employed			
材料	膜孔径/ $\mu\text{m}$ (厂商提供)	$r/\mu\text{m}$ (实测)	$\delta/\text{m}^{-1}$ (实测)
PTFE	0.1	0.117	916.17

### 2.2 VMD 脱除氨的实验装置

本工作 VMD 实验装置如图 1 所示:

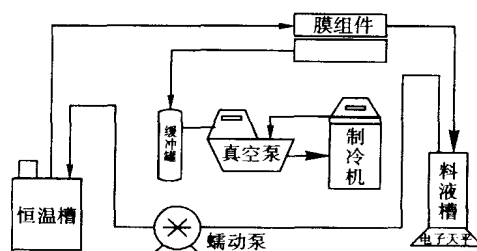


图 1 VMD 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the VMD apparatus

溶有氨的水溶液用齿轮泵从料液槽抽出, 经恒温槽后再进入膜组件, 在膜组件中料液经 VMD 过程后又回流料液槽。透过膜的氨和水蒸汽被真空泵抽走。真空泵所用水用制冷机保持低温。组件进、出口处均有测温点, 温度测量平均偏差为 0.1。料液槽放在一个电子天平上, 通过测量其质量变化来确定跨膜通量, 跨膜水通量的平均测量偏差为 2%。

实验主要内容是在不同的料液温度、流量、起始浓度和 pH 值下测定氨浓度随时间的变化关系。实验过程定时从料液槽取样分析氨浓度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 料液中氨浓度随时间的变化

不同料液流量下测定的总氨浓度随时间的变化

关系如图 2 所示。料液浓度随时间的推移呈指数规律下降。这说明过程传质推动力随时而降低,氨脱除率的提高会随着料液中氨浓度的降低而愈发困难。对于连续操作的脱氨膜组件,其规模会随着脱氨率要求的增加而急剧增加。

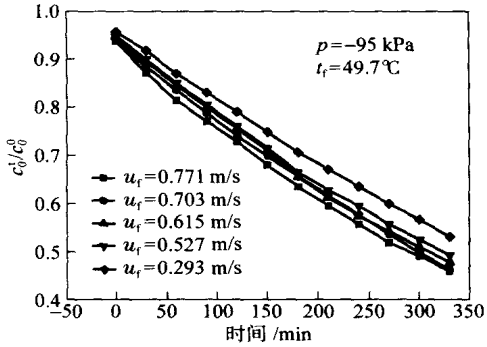


图 2 不同料液流量下氨浓度随时间的变化关系  
Fig. 2 Variation of  $c_0^0/c_0^0$  with time at different flux of ammonia solution

### 3.2 总传质系数随温度的变化

根据在不同温度下测定的氨浓度随时间的变化关系,以  $\ln(c_0^0/c_0^0)$  对  $-\ln\left(1 - \frac{JA_t}{V_0}\right)$  作图,结果如图 3 所示。可见,实验结果很好地反映了式 (16) 所揭

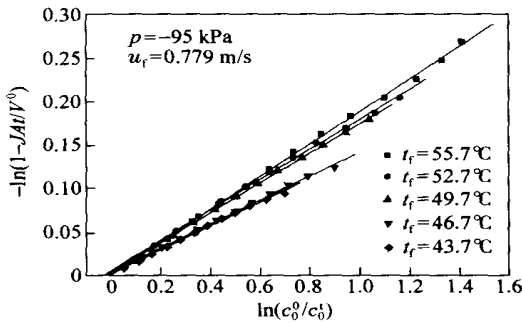


图 3 不同温度下  $-\ln\left(1 - \frac{JA_t}{V_0}\right)$  和  $\ln(c_0^0/c_0^0)$  关系图  
Fig. 3 Relationship between  $-\ln\left(1 - \frac{JA_t}{V_0}\right)$  and  $\ln(c_0^0/c_0^0)$  at different  $T_f$

示的直线关系。对于膜法进行料液脱气这一过程,一些研究者曾总结出了传质系数的负对数与温度的倒数呈直线关系的结论。本工作根据图 3 中的数据,以  $-\ln K$  对  $1/T_f$  作图,结果如图 4。可见,本工作测定的  $K \sim T$  关系与这些研究者的结论一致。

由图 4 可知,传质系数随温度的升高而明显升高,在料液温度升高 15 的情况下,总传质系数增加了近 100%。这是由于温度升高使料液黏度下

降,组分扩散系数增加,同时膜内组分扩散系数也增加了。

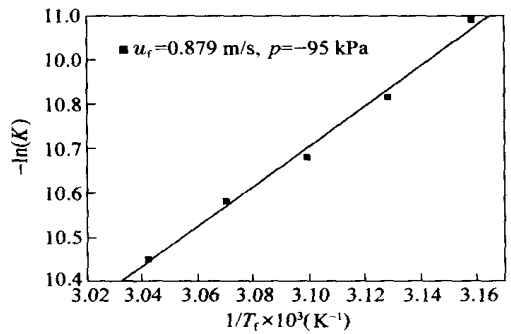


图 4  $K$  与  $T$  的实测关系

Fig. 4 The influence of feed temperature on  $K$

### 3.3 料液 pH 值对总传质系数的影响

实验中料液的 pH 值通过滴加 NaOH 溶液进行调节。料液 pH 值对过程总传质系数影响关系的实测结果分别如图 5 和图 6 所示。图 5、6 中还同时给

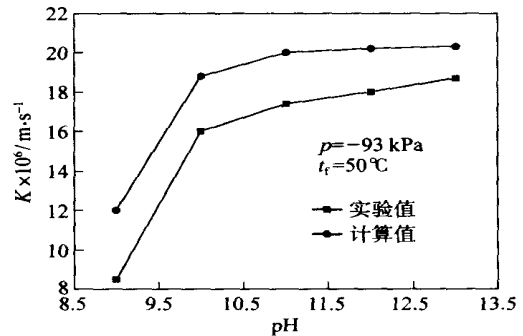


图 5  $u_f = 0.147$  m/s 时 pH 值与  $K$  的关系

Fig. 5 The influence of pH on  $K$  at  $u_f = 0.147$  m/s

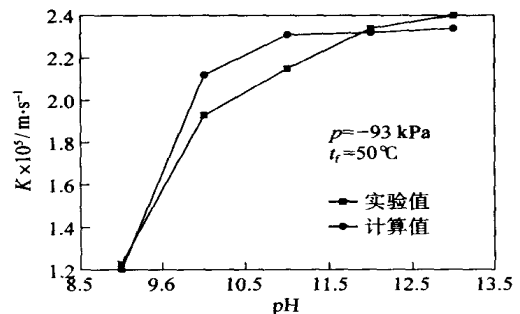


图 6  $u_f = 0.235$  m/s pH 值与  $K$  的关系

Fig. 6 The influence of pH on  $K$  at  $u_f = 0.235$  m/s

出了按式 (11) 预测的总传质系数。可以看出,在变化趋势和定量比较两方面,实验测定和计算结果均吻合较好,即随着料液 pH 值的增加,总传质系数是增大的,pH 值从 9 增大至 10 传质系数会增加近两倍,

pH 值由 10 增大到 11 时总传质系数仍有所增加,但 pH 值达到 11 以上时其基本不变。本项实验和计算结果提示了在处理氨氮废水时调整和控制料液 pH 值的重要性。

### 3.4 料液起始浓度对总传质系数的影响

分别在三组不同的操作条件下测定了料液起始浓度对总传质系数的影响关系,结果如图 7 所示。

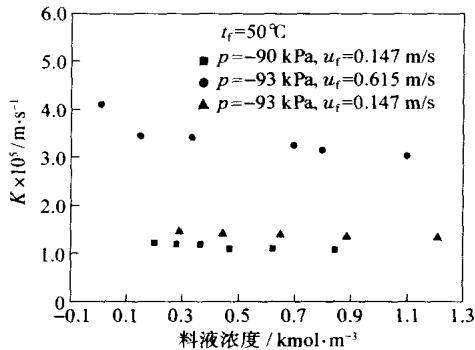


图 7 K 随料液起始浓度的变化关系

Fig. 7 The influence of initial feed concentration on K

可以看出,料液起始浓度对总传质系数影响不大,因为在所考察的料液浓度范围内,pH 值变化不大。但如果浓度变化范围很大,如本实验中从 0.009628 kmol/m<sup>3</sup> 到 1.0976 kmol/m<sup>3</sup>,总传质系数值还是从 4.11 × 10<sup>-5</sup> m/s 降至 3.04 × 10<sup>-5</sup> m/s,降低了 26%,这可能是由于随着浓度增加溶液黏度增加所致。

## 4 结论

本文对真空膜蒸馏脱除水中溶解氨这一个过程的传质性能进行了研究。结果表明,料液温度和 pH 值均对过程总传质系数有重要的影响。随料液温度升高,总传质系数明显增大;pH 值由 9 调整至 10 时传质系数显著增大,其值达到 11 以上后传质系数变化不大。在实验所涉及的范围,料液浓度对传质系数的影响不大。

### 符号说明

- A ——有效膜面积 (m<sup>2</sup>)
- B ——波尔兹曼常数
- c ——氨的总浓度 (kmol/m<sup>3</sup>)
- c<sub>0</sub> ——膜组件入口处总氨浓度 (kmol/m<sup>3</sup>)
- c<sub>1</sub> ——自由氨浓度 (kmol/m<sup>3</sup>)
- c<sub>2</sub> ——NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度 (kmol/m<sup>3</sup>)
- c<sub>3</sub> ——OH<sup>-</sup> 浓度 (kmol/m<sup>3</sup>)

- c<sub>1, fm</sub> ——自由氨在料液侧膜表面的浓度 (kmol/m<sup>3</sup>)
- c<sub>2, fm</sub> ——NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 在料液侧膜表面的浓度 (kmol/m<sup>3</sup>)
- c<sub>L</sub> ——膜组件出口处总氨浓度 (kmol/m<sup>3</sup>)
- D ——氨在水中的扩散系数 (m<sup>2</sup>/s)
- D<sub>m</sub> ——自由氨在膜孔内的努森扩散系数 (m<sup>2</sup>/s)
- H ——分配因数 (无因次亨利系数)
- K ——总传质系数 (m/s)
- K<sub>b</sub> ——平衡常数
- k<sub>f</sub> ——料液主体中的传质系数 (m/s)
- k<sub>m</sub> ——跨膜传质系数 (m/s)
- l ——边界层总厚度 (m)
- J ——水和氨的总扩散通量 (kg/m<sup>2</sup>·s)
- N ——氨的扩散通量 (kg/m<sup>2</sup>·s)
- r ——自由氨化学反应生成速率 (kmol/m<sup>3</sup>·s)
- Q ——料液流量 (m<sup>3</sup>/s)
- R<sub>0</sub> ——氨分子半径 (m)
- Re ——雷诺数
- Sc ——施伍德数
- Sh ——施米特数
- t ——时间 (s)
- T ——温度 (K)
- u ——流速 (m/s)
- V ——料液体积 (m<sup>3</sup>)
- Z ——边界层厚度 (m)
- 膜孔隙率
- 曲率因子
- 膜厚度 (m)
- 料液黏度 (Pa·s)

下标

- f ——料液主体
  - fm ——料液侧膜表面处
  - m ——膜
  - L ——膜组件出口处
- 上标
- 0 ——零时刻
  - t ——t 时刻

### 参 考 文 献

- [1] 胡孙林,钟理. 氨氮废水处理技术[J]. 现代化工, 2001 (6): 47 - 52.
- [2] 张忠祥. 城市可持续发展与水污染防治对策[M]. 北京: 中国建筑出版社, 1999.
- [3] 谢炜平. 水中氨氮的去除与利用[J]. 陕西环境, 1999 (20): 91 - 92.
- [4] 黄骏,陈建中. 氨氮废水处理技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(1): 65 - 68.

- [5] 应德煌. 氨氮废水治理方案的选择[J]. 福建化工, 2003 (2): 50 - 54.
- [6] Semmens M J, Foster D M, Cussler E L. Ammonia removal from water using microporous hollow fibers[J]. J Membr Sci, 1991, 51(1 - 2): 127 - 140.
- [7] Zhu Z Z, Hao Z L, Shen Z S, *et al.* Modified modeling of effect of pH and viscosity on the mass transfer in hydrophobic hollow fiber membrane contactors[J]. J Membr Sci, 2005, 250 (1 - 2): 269 - 276.
- [8] 唐建军, 周康根, 张启修, 等. 减压膜蒸馏法脱除水溶液中氨 - 传质系数研究[J]. 矿冶工程, 2002, 22(2): 73 - 76.
- [9] 独俊红. 真空膜蒸馏实验装置的开发及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004.
- [10] Mahmud H, Kumar A, Narbaitz R M, *et al.* A study of mass transfer in the membrane air stripping process using microporous polypropylene hollow fibers [J]. J Membr Sci, 2000, 179(1 - 2): 29 - 41.

## Study of the mass transfer performance of removal of ammonia in water by vacuum membrane distillation

LI Zhao-man DING Zhong-wei LIU Li-ying YANG Zu-rong

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A theoretical equation for determining the mass transfer coefficient ( $K$ ) for removal of ammonia in water by vacuum membrane distillation has been derived. In addition, the influence of feed temperature, feed concentration and the pH value of the feed on  $K$  was investigated. It was found that  $K$  can be greatly enhanced by increasing the feed temperature or the pH value of the feed, but the value of  $K$  tends to plateau when the pH value of the feed is higher than 11.0. The initial concentration of the feed had little influence on  $K$  within the range of the experiments. The total mass transfer coefficients predicted by the equation derived agree well with those measured experimentally.

**Key words:** waste water containing ammonia; vacuum membrane distillation; mass transfer coefficient

### 本刊开通“网上自动投稿系统”

本刊“网上自动投稿系统”已于日前开通,校内外作者均可通过该系统自动投稿,并实时查询稿件状态。

作者投稿请先登陆我校期刊中心网站([www.journal.buct.edu.cn](http://www.journal.buct.edu.cn)),然后点击本刊封面,进入《北京化工大学学报(自然科学版)》主页。选择“作者在线投稿”栏目,提供作者信息,进行注册。接着按照页面提示,分别提交稿件各相关信息,逐步完成投稿步骤。最后,对提交的稿件进行确认,完成最终投稿。

该自动投稿系统还具有在线审稿、远程编辑、在线期刊等功能,不仅方便了校内外作者投稿及专家审稿,缩短了稿件送审周期,也为编辑部稿件自动管理、即时发布预印本提供了保障,极大地提升了我刊现代化管理水平。

欢迎校内外读者登陆本刊网站,欢迎作者使用本刊网上自动投稿系统后提出建议,以便编辑部改进系统,使之更好地为读者、作者服务。

《北京化工大学学报(自然科学版)》编辑部