

文章编号:1005-8737(2001)01-0077-05

膜式氧合器不同解吸方式 对水产养殖水体中氨氮去除效果的影响

成晓云, 裴觉民, 赖伟, 谭小苹

(四川大学 工程力学系, 四川 成都 610065)

摘要:研究了膜式氧合器3种不同解吸方式,即:O₂对流法、真空抽取法和酸吸收法去除水产养殖水体中氨氮的影响因素,并比较其对氨氮的去除效果。结果表明,氨氮初始浓度和pH是氨氮去除率的主要影响因素;当pH>9时,O₂对流法和真空抽取法对氨氮去除效果比pH<9时要高,而酸吸收法不论pH高低时比其它2种方法都能获得较高的氨氮去除率。

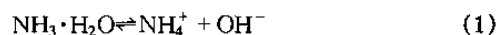
关键词:膜式氧合器;解吸方式;养殖水体;氨氮去除率
中图分类号: S949 **文献标识码:** A

氨氮浓度是评价水环境,特别是养殖用淡水、海水的重要指标之一。因而,去除水产养殖水体中过多的氨氮具有非常重要的意义。目前除氨氮的方法主要有:硝化法^[1]、沸石吸附法^[2]、水生植物吸收法^[3]、中空纤维膜过滤法^[4,5]、离子交换法^[6]等。本文研究膜式氧合器去除养殖水体中氨氮的影响因素,比较3种解吸方式—O₂对流法、真空抽取法和酸吸收法对氨氮的去除效果,从而寻找出膜式氧合器去除养殖水体中氨氮的最佳解吸方式。

1 原理

膜式氧合器又称人工肺,主要是急救时用于心肺旁路中代替自然肺,给血液增氧和排除二氧化碳。膜式氧合器是一种多孔纤维膜装置。它由疏水性中空纤维构成,当它浸在血液或水溶液中时,只有气体分子能通过纤维膜壁微孔传质,水和其它溶解组分都不能通过,如图1所示。

氨分子和铵离子在溶液中存在如下气液平衡:



在这个平衡体系中,氨分子质量浓度($C_{\text{NH}_3-\text{N}}$)取决于pH和温度,由公式(2)决定^[7]:

$$C_{\text{NH}_3-\text{N}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{C_{\text{TAN}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})}{[1 + 10^{(\text{pK}_a - \text{pH})}]} \quad (2)$$

式中, $\text{pK}_a - \text{NH}_4^+$ 在水溶液中的离解平衡常数的负对数,它与温度有关:

$$\text{pK}_a = 10.0547 - 0.032457T \quad (3)$$

式中, T —溶液的温度/℃。

氨通过多孔纤维膜进行传递的推动力是膜两侧的氨分压差。首先,NH₃从溶液中迁移到膜孔的水-气界面上。然后,NH₃扩散经过膜壁的充气微孔。最后,NH₃在膜孔的另一侧解吸,解吸途径有气体对流去除、真空抽取或酸吸收。

2 实验材料和方法

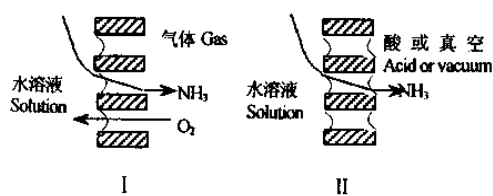
2.1 实验流程

实验所用装置的示意图见图2。待处理溶液由滚柱泵(转子式血泵)抽进膜式氧合器的壳程侧(即纤维管外),进行气体交换后再流回原来的储槽,作闭路循环。根据不同的氨氮解吸方式,氧合器纤维管内分别流动的是O₂、酸或被抽真空。

收稿日期:2000-08-15

基金项目:国家八六三高新技术研究计划项目(863-819-02-08)

作者简介:成晓云(1974-),女,四川大学硕士生,从事膜科学技术研究。

I: O₂ 吹扫 O₂ sweeping;

II: 抽真空或酸吸收 Acid absorbing or vacuum extracting

图 1 氨通过纤维膜壁微孔的传递

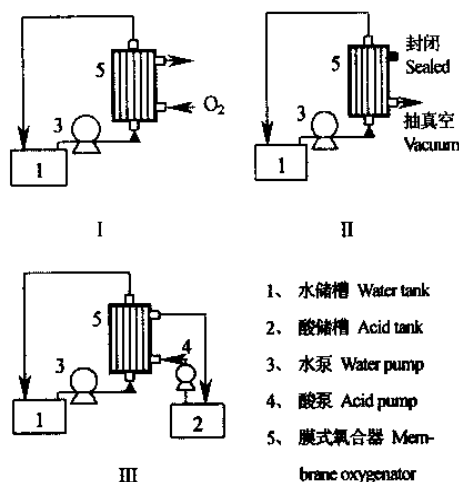
Fig.1 NH₃ transport across fiber wallI: O₂ 吹扫 O₂ sweeping; II: 抽真空 Vacuum extracting;III: H₂SO₄ 吸收 H₂SO₄ absorbing.

图 2 3 种不同解吸方式下的流程图

Fig.2 Flow charts for 3 stripping conditions

2.2 实验材料

实验采用了 2 种膜式氧合器。一是实验室自制的 SCU-I 型膜式人工肺, 另一个是从巴西进口的 OXIM II-34 型膜式氧合器。它们的膜表面积分别为 2.4 m² 和 2.3 m²。

2.3 实验方法

含氨氮水溶液的制备方法有 2 种: ①将浓氨水稀释, 用 HCl 调整其 pH 值; ②稀释 NH₄Cl 和 NaOH 的混合溶液。氨氮溶液配置用水是自来水。氨氮解吸方式分别是工业纯氧对流去除、真空泵抽真空以及浓度 1 mol/L 的 H₂SO₄ 吸收。

总氨氮浓度由纳氏试剂比色法测定, 每 20 min 取 1 次样。分子氨氮(NH₃-N)的浓度由公式(2)和(3)确定。

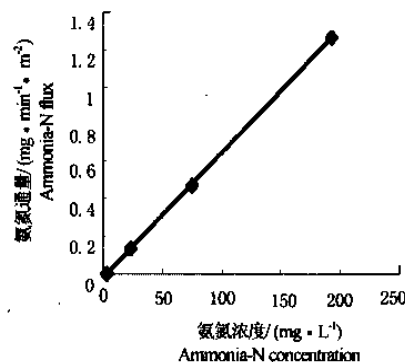


图 3 氨氮初始浓度对氨氮通过量的影响

Fig.3 Ammonia-N flux VS. initial ammonia-N concentration

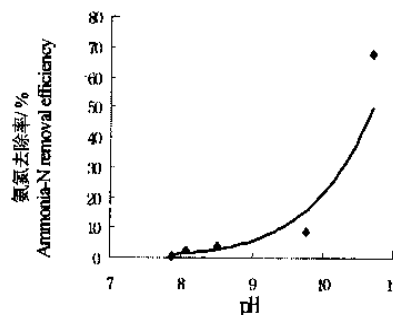


图 4 溶液 pH 对氨氮去除率的影响

Fig.4 Ammonia-N removal efficiency VS. pH

3 结果与讨论

3.1 O₂ 对流法除氨氮

由于本实验室已成功地将膜式氧合器用于养鱼运鱼的增氧^[8], 故在此基础上, 我们从理论和实验两方面来研究增氧的同时, 膜式氧合器对氨氮的去除情况。实验在冬天进行, 室温为 9~16℃。每个试验用了 3 L 自配水, 处理时间为 60 min。实验研究了氨氮初始浓度、pH、水流速度、O₂ 流速及循环时间对氨氮去除率的影响。其中, 氨氮初始浓度和 pH 是主要影响因素。

在 NH₃-NH₄⁺ 平衡体系(1)中, pH 或氨氮浓度的增大都会导致平衡向左移动, 这样 NH₃ 浓度也就增大, 从而使得氨的传质推动力增大了。图 3 表明, 氨氮通量随着氨氮初始浓度的增大而线性上升。溶液 pH 对氨氮去除率的影响非常大, 图 4 为初始浓度相同而 pH 不同的溶液经处理后的氨氮去除率与 pH 的关系曲线。由图 4 可见, 氨氮去除率随 pH 的上升而增大, 尤其当 pH 大于 10 时, 这种变化非

常明显。

此外,我们还对部分菜市场及饭馆的实际养鱼水进行了处理,结果见表1。这2种水经过膜氧合

器处理80 min后,氨氮去除率可达到19.3%。

由此可见,尽管环境温度很低,膜式氧合器在增氧的同时仍可逐渐除去水中的氨氮。

表1 养殖水中氨氮的处理效果

Table 1 Result of ammonia - N removal from aquaculture water

试验号 No.	体积/L Volume	氧气流速/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) O_2 flow	水流速/($\text{ml} \cdot \text{s}^{-1}$) Water flow	pH	时间/min Time	氨氮质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) Concentration	氨氮去除率/% Ammonia - N removal efficiency
1	4.5	1.5	24	8.04	60	11.54	8.52
2	3	0.6	24	8.58	60	5.38	3.4
3	3.5	<1	38	~	80	2.63	15.5
4	3	0.6	24	7.88	80	2.40	19.3

3.2 真空抽取法除氨氮

本实验中,氨氮解吸是由真空泵抽真空实现的。氧合器的毛细管内气体压力维持在0.04~0.05 Mpa。在这种情况下,氨氮去除率也随初始浓度和pH的上升而增大。我们还研究了温度对 NH_3 传递的影响,发现温度上升有助于 NH_3 的去除。图5是初始浓度为30 mg/L, pH约为9.6的水样在不同温度下的氨氮去除情况。可见,当水温由16.5℃增高到40℃时,氨氮去除率几乎提高到5倍。

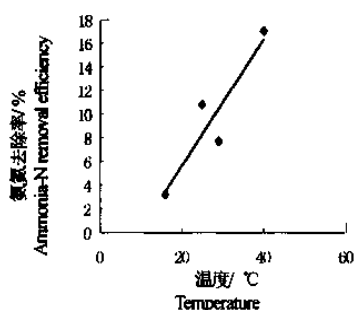


图5 温度对氨氮去除率的影响

Fig.5 Ammonia - N removal efficiency vs. temperature

3.3 酸吸收法除氨氮

在3种方式中,酸吸收法除氨氮比其它2种方法更为有效。此时,纤维膜的一侧通以待处理的氨氮水体,另一侧通以浓度为1 mol/L的 H_2SO_4 。当 NH_3 由膜壁面微孔传递到酸溶液中时, NH_3 与 H_2SO_4 发生瞬时反应,使得传递阻力降低,传质推动力增大,氨迅速脱离水样而通过膜孔进入酸侧,接着

被酸吸收而去除。

图6是总氨氮和分子氨氮的去除率随时间和pH的变化情况。溶液的初始浓度为30 mg/L, pH分别为9.98、8.18、7.9。结果表明, pH对氨氮去除率的影响较大。当pH 9.98时,总氨氮和分子氨氮的去除率分别达到了88.8%和98.82%。当pH降低到7.9时,去除率也分别达到了7.2%和21.3%。

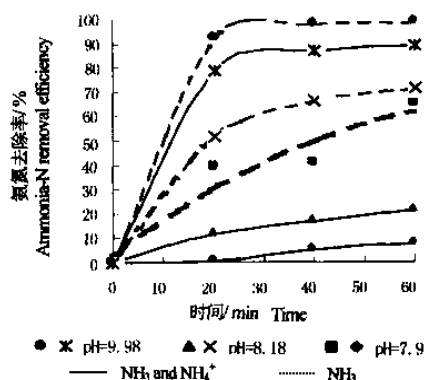


图6 不同pH下循环时间对氨氮去除率的影响

Fig.6 Ammonia - N removal efficiency vs. cycling time for various initial pH

延长处理时间,氨氮去除率也相应地增大了。如图7所示,类似于实际养鱼水(初始氨氮浓度为12.19 mg/L, pH 8.2)的水溶液经膜式氧合器处理1 h后,总氨氮和分子氨氮去除率分别达到了18.1%和40.4%,处理2 h后,去除率则分别达到了37.4%和64.1%。

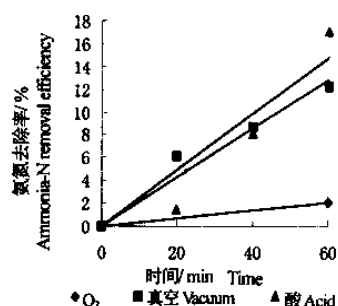


图7 氨氮去除率随循环时间的变化

Fig. 7 Ammonia - N removal efficiency vs. cycling time

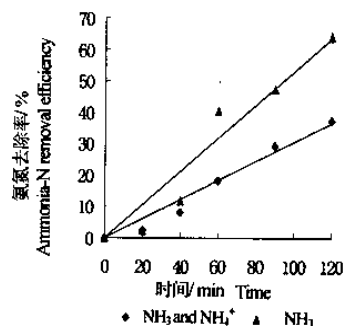


图8 不同解吸方式氨氮去除率的比较

Fig. 8 Comparasion of ammonia - N removal efficiency for different stripping methods

3.4 不同解吸方式的比较

在同等条件下比较这3种解吸方式对氨氮去除率的影响,结果如图8所示。初始浓度为25 mg/L的溶液经氧合器处理1 h后,用酸吸收时氨氮去除率为17.12%,真空抽吸时为12.32%,而O₂吹扫时为2.07%。在这3种方式中,酸吸收法最有利于去除氨氮,真空抽取法为其次,O₂对流法效率较低。但3种解吸方式可分别用于不同的场合。O₂对流法虽然效率较低,但排除氨氮与增氧可以同时进行,可以在对养殖水体增氧的同时排除氨氮;真空抽取法效率比O₂对流法高,但成本较高;酸吸收法效率最高,但操作管理也很麻烦,可用于氨氮较严重污染的而又不便换水的养殖水体或其它污染水体的紧急处理。可见,膜式氧合器可用于排除养殖用水及其它水中微量的氨氮成分¹⁾。尽管膜式氧合器用于水产养殖去除氨氮是有效可行的,但仍需进一步的研究。特别是在实际养殖生产中,工艺技术、安装操作、污垢处理、成本核算等,都必须加以考虑。

参考文献:

1)成晓云,罗俊,裴觉民,等.用膜氧合器(人工肺)排除水产养殖中氨氮的探索.渔业现代化(待发表).

- [1] Surmacz-Gorska, Joanna, Cichon, et al. Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification[J]. Water Science and Technology, 1997, 36(10):73-78.
- [2] H E Jie, LIU Yu-lin. Study of the behavior of zeolite removing NH₄⁺-N by dynamic method[J]. Technology of Water Treatment, 1999, 25(6):358-361.
- [3] Wong M H, Cheung Y H, Leung S F, et al. Reclamation of polluted riverwater for aquaculture: removal of nutrients by microalgae[J]. Water Science and Technology, 1995, 32(10):271-280.
- [4] QIN Ying-jie, Cabral, Joaquim M S, et al. Hollow-fiber gas-membrane process for removal of NH₃ from solution of NH₃ and CO₂[J]. AIChE Journal, 1996, 42(7):1 945-1 956.
- [5] QIN Ying-jie, Cabral, Joaquim M S. Hollow fiber supported liquid membrane process for the separation of NH₃ from aqueous media containing NH₃ and CO₂[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1996, 65(2):137-148.
- [6] Dryden H T, Weatherley L R. Aquaculture water treatment by ion exchange: Continuous ammonium ion removal with clinoptilolite[J]. Aquacultural Engineering, 1989, 8(2):109-126.
- [7] 张杨家,谭亚军.中国池塘养鱼学[M].北京:科学出版社,1989.54-56.
- [8] 王建,谭晓苹,裴觉民,等.养鱼运鱼中膜式氧合器增氧效果的实验研究[J].水产学报,1998,22(增刊):82-86.

Ammonia – N removal effects from aquaculture water with 3 different methods by membrane oxygenator

CHENG Xiao-yun, PEI Jue-min, LAI Wei, TAN Xiao-ping

(Engineering Mechanics Department, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Using membrane oxygenator, 3 stripping methods—O₂ sweeping, vacuum extracting and acid absorbing—were employed to remove the ammonia – N from aquaculture water. The results show that for a single stripping method, the ammonia – N removal efficiency is mainly dependent on the initial ammonia – N concentration and pH. The methods of oxygen sweeping and vacuum extracting are more effective at pH > 9. The method of acid stripping is the most effective no matter how pH varies. It comes to the conclusion that oxygenators may be used for ammonia – N removal accompanied with enrichment of O₂ in aquaculture farms.

Key words: membrane oxygenators; stripping method; aquaculture water; ammonia – N removal

(上接 58 页)

An investigation on the hydrobiology in Miyun Reservoir

ZHAO Meng, WANG Xiu-lin, QIN Xiu-ying, LIU Jian-ping, CHEN Lu

(Beijing Fisheries Research Institute, Beijing 100075, China)

Abstract: Miyun Reservoir is located to the east of Beijing with a water area of 188 km² and water volume of 43.75 billion m³. An investigation was conducted from 1996 to 1998. The triennial average biomass of phytoplankton was 1.05 mg/L, and its peak appeared in June and August. *Bacillariophyta* and *Chlorophyta* predominated during the 3 years; the triennial average biomass of zooplankton was 1.87 mg/L and the peak was in June, August and September, and the predominating species was Copepoda; the triennial average numbers and biomass of zoobenthos were 2 478.05 m⁻² and 19.76 g/m², respectively, and the peak was in December. The potential fish productivity was estimated approximately 2 × 10⁶ kg on the basis of the biomass of plankton.

Key words: Miyun Reservoir; hydrobiology; biomass; potential productivity of silver carp and bighead carp