

沼液氨氮减压蒸馏分离性能与反应动力学

贺清尧, 王文超, 刘璐, 余歌, 晏水平^{*}

(华中农业大学工学院, 武汉 430070)

摘要: 对沼液中氨氮进行脱除, 有助于降低沼液对环境的潜在危害和在农业生态应用时对植物的生理毒性, 但现有沼液氨氮脱除技术存在氨氮分离反应动力学常数较小和耗时较长等问题。基于此, 在扩大沼液中氨氮利用价值的目标下, 该文在旋转蒸发仪上对沼液进行了减压蒸馏分离研究并探索了温度、压力和 NaOH 添加量对氨氮分离效果的影响, 同时进行了三因素四水平的正交试验, 对操作参数进行优化。研究中, 采用氨氮分离一级反应动力学常数评价反应速率, 用氨氮分离因子评价氨氮分离性能。单因素试验结果表明, NaOH 添加量增加有利于同时提升一级反应动力学常数和分离因子。同时, 降低操作压力和增加反应温度有助于提升一级反应动力学常数, 但却会带来分离因子值的下降。正交试验结果表明, 3 个操作参数对氨氮分离效果的主次顺序依次为: pH 值, 压力, 温度。筛选出的优方案为 NaOH 添加量 15 g/L (pH 值为 13.04)、压力 15 kPa、温度 35 °C, 此时氨氮分离一级反应动力学常数为 0.97 h^{-1} , 达到 90% 氨氮去除率时分离因子值为 395.96。这意味着对 pH 值提升后的沼液进行减压蒸馏, 不仅可对沼液中氨氮达到较好的分离效果, 理论上还能回收较高浓度的氨水用于沼气净化提纯。相比于热吹脱和气体吹脱技术, 在同等 pH 条件下, 减压蒸馏技术可在较低温度下获得更高的一级反应动力学常数, 且极易通过温度和压力的改变进行提升, 说明减压蒸馏法分离氨氮在反应动力学上具有优势。研究结果可为以回收高浓度氨水为目标的沼液高效低耗氨氮分离提供参考。

关键词: 分离; 动力学; 优化; 沼液; 减压蒸馏; 氨氮分离

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.17.026

中图分类号: S216.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2016)-17-0191-07

贺清尧, 王文超, 刘璐, 余歌, 晏水平. 沼液氨氮减压蒸馏分离性能与反应动力学 [J]. 农业工程学报, 2016, 32(17): 191-197. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.17.026 <http://www.tcsae.org>

He Qingyao, Wang Wenchao, Liu Lu, Yu Ge, Yan Shuiping. Ammonia nitrogen separation performance and kinetics from biogas slurry using vacuum distillation method[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(17): 191-197. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.17.026 <http://www.tcsae.org>

0 引言

由于厌氧发酵原料的差异, 不同沼气工程中发酵后沼液中总氮质量浓度变化较大, 一般为 $200 \sim 5\,000 \text{ mg/L}$ ^[1-4]。沼液中氮主要以氨氮 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 形式存在, 若处置不当, 极易造成空气污染和水体富营养化^[5-6]。同时, 过高的氨氮含量还会导致高的植物生理毒性, 不利于沼液还田利用^[7]。显然, 沼液处理处置过程中必须大幅降低氨氮含量。沼液氨氮脱除主要有反渗透法、蒸发浓缩法、电渗析法、气体吹扫法、生物法和吸附法等技术^[8-10]。其中, 气体吹扫及蒸发浓缩法是目前应用最广泛的两种技术, 其主要是利用气体吹扫和加热来促进沼液中 NH_4^+ 向自由氨 (NH_3) 的转化, 操作简单、能耗较低, 同时还能够结合硫酸吸收将沼液中脱除的氨氮回收, 生成硫酸铵肥料^[9-14]。但该技术的主要问题在于氨氮传质推动力较弱, 氨氮分离的

反应动力学常数较低, 导致氨氮分离时半衰周期长^[14-17]。在相同液相氨分压条件下, 采用减压方式降低氨氮分离时气相中氨分压^[12,18], 有助于增强氨氮传质推动力, 提高氨氮分离的反应动力学常数, 降低分离时间。同时, 通过减压方式分离沼液中的氨氮, 理论上可对分离的自由氨进行富集回收, 用于沼气的提纯净化^[18-20]。减压蒸馏主要应用在以下两方面: 去除挥发性物质使溶液得到浓缩, 减少待处理溶液的体积, 如果汁浓缩、沼液的减压浓缩等^[2,11,21]; 回收溶液中的挥发性分子, 如海水淡化、酿酒等^[21]。沼液减压蒸馏的一般目的是减少沼液体积, 使沼液中氨氮可以得到浓缩富集^[2,11], 但通过减压蒸馏从沼液中分离并回收氨氮的研究较少。因此, 本研究采用减压蒸馏方式对沼液中氨氮进行分离, 考察了沼液 pH 值、分离温度、压力等关键参数对氨氮分离性能及反应动力学的影响, 并对操作参数进行了初步优化, 以期对沼液氨氮高效低能耗回收提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试验用沼液在春季取自于湖北省应城市东马坊曹大村大型沼气集中供气工程, 该工程以猪粪为主要原料, 配合添加少量的牛粪及生活污水, 在 35 °C 下中温发酵。

收稿日期: 2016-04-15 修订日期: 2016-06-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51376078); 中央高校基本科研业务费专项 (2015PY077)。

作者简介: 贺清尧, 男, 四川南充人, 博士生, 主要从事沼气高值利用研究。武汉 华中农业大学工学院, 430070。Email: qingyao_he@webmail.hzau.edu.cn
*通信作者: 晏水平, 男, 湖北洪湖人, 博士/副教授, 主要从事沼气高质化利用及气体 CO_2 分离等研究。武汉 华中农业大学工学院, 430070。

Email: yanshp@mail.hzau.edu.cn

沼液取回后在常温 (25±5) °C 下密封保存至不再产气后, 对沼液进行 4 000 r/min 离心分离 20 min (TSZ5-WS 型低速多管架自动平衡离心机, 湖南湘仪离心机仪器有限公司), 然后取上清液进行试验和测试。离心后沼液的 pH 值用 FE20 型 pH 计 (梅特勒-托利多国际股份有限公司) 测试, 电导率用 DDS-307A 型电导率仪测试 (上海仪电科学仪器股份有限公司), 浊度由 WZT-1 型光电浊度仪 (上海劲佳科学仪器有限公司) 测试, COD 采用 CM-03 型便携式 COD 水质测定仪 (北京双晖京承电子产品有限公司) 测试, 沼液氨氮浓度采用 FIAstar 5000 型流动注射分析仪 (瑞士安捷伦科技有限公司) 测试, 总固体含量 (total solid, TS) 采用重量分析法测试。总无机碳 (total inorganic carbon, TIC) 和总挥发酸 (volatile fatty acid, VFA) 浓度采用海能 T860 型全自动滴定仪测试 (济南海能仪器股份有限公司) [22]。试验中沼液 CO₂ 负荷采用酸碱滴定法来确定: 以过量 25% 质量分数的硫酸对沼液进行滴定, 置换出沼液中的 CO₂, 通过测试排出液体的体积确定置换出的 CO₂ 体积, 最后折算为沼液 CO₂ 负荷 [7]。测试中, 每个指标至少测量 3 次。离心后沼液的相关参数如表 1 所示 (测试温度约为 23±2 °C)。沼液减压蒸馏试验在旋转蒸发器 (RE-52AA 型, 上海亚荣生化仪器厂) 上完成, 如图 1 所示。工艺流程可参见文献 [7]。

表 1 沼液水质测定结果 (离心后上清液)
Table 1 Water quality of centrifuged biogas slurry

参数 Parameter	测试值 Value
pH 值 pH value	8.03±0.05
电导率 Electrical conductivity/(mS·cm ⁻¹)	15.51 ±0.74
浊度 Turbidity/NTU	1 011.40±11.32
化学需氧量 COD Chemical oxygen demand/(mg·L ⁻¹)	1 620.10±36.96
总固体 TS Total solids content/(mg·L ⁻¹)	4 844.35±73.95
氨氮 Ammonia nitrogen/(mol·L ⁻¹)	0.14±0.0047
总无机碳 TIC Total inorganic carbon/(mol·L ⁻¹)	0.19±0.0029
总挥发酸 VFA Volatile fatty acid/(mol·L ⁻¹)	0.011±0.0015

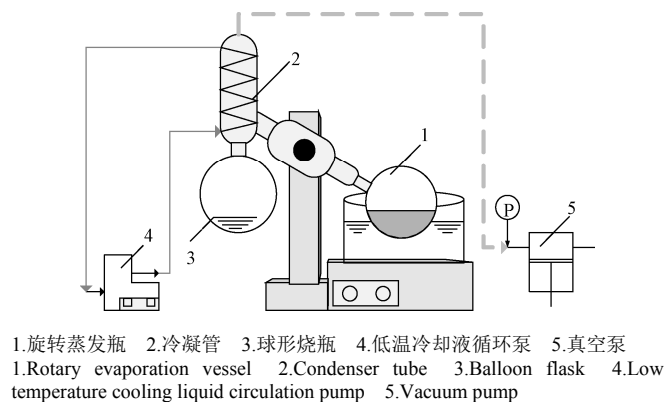


图 1 减压蒸馏试验流程

Fig.1 Flowsheet of ammonia nitrogen separation from biogas slurry using vacuum distillation method

1.2 试验方法

试验开始前, 分别向沼液中添加 0、5、10、15 g/L

NaOH 调节沼液初始 pH 值至 8.03±0.22、9.98±0.19、10.84±0.31 和 13.14±0.25。向旋转蒸发瓶中添加 300 mL 已调节 pH 值的沼液, 并添加 0.5 mL 植物油来消除泡沫, 在 5~20 kPa 和 35~65 °C 条件下进行减压蒸馏试验。试验开始后每隔 10 min 暂停蒸馏操作一次, 从旋转蒸发瓶中取样 5 mL 沼液用于测试分析, 并添加 5 mL 原沼液, 保证浓缩过程中沼液体积不受取样影响。同时取出球形烧瓶中的馏出液, 测试其体积。每次取样时间控制在 1 min 以内, 取样后继续减压蒸馏试验以保证试验的连续性。其中 55 °C 和 65 °C 条件下, 由于馏出液体积较大, 选择每隔 5 min 取样分析和称量测试。

试验中, 先研究反应温度、压力和 NaOH 添加量等参数对氨氮分离效果的影响, 然后再对操作参数进行三因素四水平的正交试验优化与验证 [23], 试验设计如表 2 所示。每个参数进行 3 次重复试验。

表 2 减压蒸馏试验正交设计

Table 2 Designing of orthogonal test of vacuum distillation

试验序号 Experimental number	因素 Factor		
	温度 Temperature/°C	压力 Pressure/kPa	NaOH 添加量 NaOH dosage/(g·L ⁻¹)
1	35 (1)	5 (1)	0 (1)
2	35	10 (2)	5 (2)
3	35	15 (3)	10 (3)
4	35	20 (4)	15 (4)
5	45 (2)	5	5
6	45	10	0
7	45	15	15
8	45	20	10
9	55 (3)	5	10
10	55	10	15
11	55	15	0
12	55	20	5
13	65 (4)	5	15
14	65	10	10
15	65	15	5
16	65	20	0

1.3 数据处理方法

由表 1 可知, 沼液 VFA 含量远低于 TIC (主要为 CO₂、碳酸根离子和碳酸氢根离子), 因而沼液中主要是氨氮与 TIC 之间的化学平衡 [2,13]。在减压蒸馏过程中, 通过减压方式可将沼液表面的自由氨 (NH₃) 快速抽离, 同时由于气相中的 NH₃ 与水蒸气随之被冷凝, 从而在气液界面形成较大 NH₃ 分压差, 在其推动下, 氨氮以 NH₃ 形式从液相转移到气相, 达到氨氮的分离脱除 [18,24]。沼液中 NH₃ 浓度可采用式 (1) 估算 [14-17]

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]}{1 + 10^{4 \times 10^{-8} T^3 + 9 \times 10^{-5} T^2 - 0.0356 T + 10.072 - \text{pH}}} \quad (1)$$

式中 [NH₃] 为溶液中自由氨浓度, mol/L; [NH₃+NH₄⁺] 为溶液中总氨氮浓度, mol/L; T 为溶液温度, °C。

为比较氨氮分离速率, 可通过实际氨氮浓度变化趋

势来拟合氨氮浓度变化方程, 并获得氨氮分离的一级反应动力学常数^[14-16], 如式 (2) 所示。由于减压蒸馏过程中沼液体积变化较大, 因此本文中氨氮分离的一级反应动力学常数采用蒸发瓶中沼液氨氮总质量 (mg) 进行计算。

$$N_t = N_0 \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

式中 N_0 表示初始时刻沼液氨氮总质量, mg; N_t 表示 t 时刻沼液氨氮质量, mg; t 为减压蒸馏时间, h; k 为氨氮分离的一级反应动力学常数, h^{-1} 。

时间常数 τ (h) 可按式 (3) 计算, 表示氨氮含量降低程度约 $(1-e^{-1})$ 倍或为初始值的 63% 所耗费的时间, 可在不同起始、终止条件下的试验间进行定量比较^[15]。氨氮去除率 (η) 和氨氮分离因子 (S_t) 可采用式 (4) 和式 (5) 进行计算。

$$\tau = \frac{1}{k}, \quad (3)$$

$$\eta = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \times 100\%, \quad (4)$$

$$S_t = \frac{(C_{\text{NH}_3}/C_{\text{H}_2\text{O}})_p}{(C_{\text{NH}_3}/C_{\text{H}_2\text{O}})_f}. \quad (5)$$

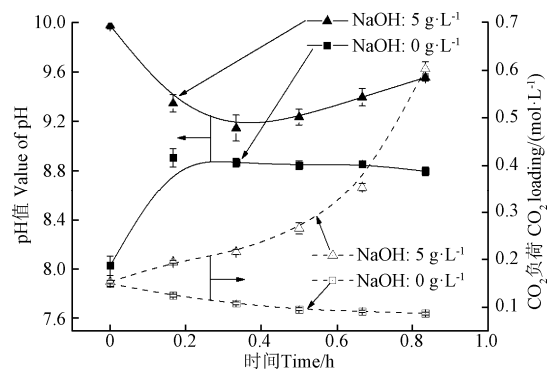
式中 S_t 表示 t 时刻的氨氮分离因子; C_{NH_3} 和 $C_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别表示 NH_3 的浓度和 H_2O 的浓度, mol/L; p 和 f 分别表示在旋转蒸发瓶侧和理论上馏出物全部回收情况下的馏出物侧^[12]。

参数优化中, 采用 S_t 和 k 的综合评分对正交试验结果进行分析^[23]。

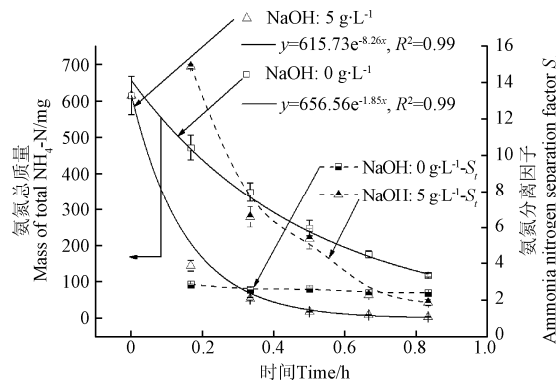
2 结果与分析

2.1 减压蒸馏分离沼液氨氮的一般特性

45 °C、5 kPa 和不同 NaOH 添加量条件下, 沼液 pH 值和 CO_2 负荷的变化规律如图 2a 所示。不添加 NaOH 时, 沼液 CO_2 负荷持续下降, 导致沼液 pH 值略有上升。在减压蒸馏 0.83 h 后, CO_2 负荷由初始值 0.15 mol/L 下降到 0.08 mol/L, 下降了 46.67%, 但 pH 值仅由 8.03 上升到 8.80, 小于一般空气吹脱过程中 pH 值的升幅 (一般可上升至约 10.0)^[9], 其主要原因在于减压蒸馏过程中伴随着水分的蒸发和氨氮的损失, 导致最终 OH⁻ 浓度变化不大^[2]。当添加 5 g/L NaOH 调节沼液初始 pH 值至 9.98 时, 沼液 pH 值出现先降后升的趋势。由式 (1) 可知, pH 值为 9.98 时, 沼液中自由氨含量占总氨氮含量的 82.67%, 有利于沼液中氨氮的分离。而自由氨含量的下降, 会造成 pH 值的降低。另外, 随着减压蒸馏的进行, 沼液中水分逐渐蒸发, 沼液中 OH⁻ 浓度逐渐增加, 因而沼液 pH 值重新上升^[2]。由图 2a 还可知, 添加 NaOH 时, 沼液 CO_2 负荷持续上升, 主要是沼液中 CO_2 和 HCO_3^- 与 NaOH 发生化学反应而被转化为 CO_3^{2-} , 难以再生^[25]。同时随着水分的蒸发, 其浓度将越来越高。说明沼液中添加强碱可降低沼液 CO_2 的再生, 有利于减少回收的氨水中以 CO_2 为主的酸性物质含量。



a. 沼液 pH 值与 CO_2 负荷
a. pH value and CO_2 loading values of biogas slurry



b. 沼液氨氮总质量及氨氮分离因子
b. Ammonia nitrogen concentration and separation factor

注: 温度为 45 °C, 压力为 5 kPa。

Note: The temperature was 45 °C and pressure was 5 kPa.

图 2 NaOH 添加对沼液减压蒸馏氨氮效果的影响

Fig.2 Effect of NaOH dosage on ammonia nitrogen separation performance using vacuum distillation

NaOH 添加量对沼液氨氮总质量及氨氮分离因子 S_t 的影响如图 2b 所示。显然, 沼液 pH 值调节有利于提高氨氮的分离效率。添加 5 g/L NaOH 后, 沼液氨氮去除率可在 0.83 h 内达到 99.37%, 高于不调节时的情形 (80.62%)。同时, 无论是否调节沼液 pH 值, 减压蒸馏过程中沼液氨氮变化均服从如式 (2) 所示的典型指数变化规律, 其一级反应动力学常数 (k) 分别为 1.85 h^{-1} (未添加 NaOH) 和 8.26 h^{-1} (5 g/L NaOH)。这说明沼液 pH 调节有利于大幅增加氨氮分离的反应速率。值得注意的是, 沼液 pH 调节后, S_t 值随时间呈现下降趋势, 如 0.17 h 时, S_t 可高达 14.92。但在 0.83 h 时, S_t 仅为 1.88。其主要原因在于前 0.17 h 沼液中氨氮去除率达 76.43%, 高于水分蒸发速率, 因而 S_t 值大。但在减压蒸馏后期, 沼液氨氮浓度低, 氨氮分离速率低于水蒸发速率, 因而 S_t 大幅下降。未调节 pH 值时, S_t 值基本保持在 2.60 ± 0.2 , 原因在于氨氮浓度变化较平稳, 其与水分蒸发速率之间的关系变化不大^[12]。从 pH 值调节后获得的高氨氮分离因子可知, 在减压浓缩前期, 理论上可冷凝回收氨氮浓度较高的氨水 ($[\text{NH}_3] \approx 0.6 \text{ mol/L}$), 可用于沼气净化提纯, 值得进一步关注。因此在本研究中, 在达到期待氨氮去除率 (如 $\eta = 90\%$) 前提下, 高 k 和 S_t 值是评价氨氮分离性能的主要指标。

2.2 操作参数对沼液氨氮分离动力学常数和分离因子的影响

温度、压力和 NaOH 添加量 (沼液初始 pH 值) 对氨氮分离效果的影响如表 3 所示。在试验参数范围内, 降低压力、提升 NaOH 添加量和升高温度均可增加 k 值。

表 3 减压蒸馏过程中操作参数对 k 及 S_f^* 的影响

Table 3 Effect of vacuum distillation separation conditions on values of k and S_f^*

NaOH 添加量 NaOH dosage/ (g·L ⁻¹)	温度 Temperature /°C	压力 Pressure /kPa	反应动力学常数 Kinetics constant k/h ⁻¹	时间常数 Time constant/h	氨氮分离因子 Ammonia nitrogen separation factor S_f^*	决定系数 Determination of coefficient R^2
0	45	5	1.85	0.54	2.97	0.995
	45	10	0.13	7.75	47.27	0.956
	45	15	0.15	6.58	57.31	0.593
	45	20	0.05	21.88	10.94	0.475
5	35	5	0.78	1.29	31.47	0.903
	45	5	8.26	0.12	23.89	0.998
	55	5	15.01	0.07	24.51	0.997
	65	5	19.52	0.05	22.09	0.999
0	45	5	1.85	0.54	2.97	0.995
5	45	5	8.26	0.12	23.89	0.998
10	45	5	10.54	0.09	50.39	0.999
15	45	5	12.77	0.08	49.43	0.996

注: S_f^* 表示氨氮去除率 $\eta=90\%$ 时的氨氮分离因子 S_f 。

Note: S_f^* means the S_f value when η is 90%.

提升反应温度可降低氨气在液体中的溶解度、增加氨气分压, 同时降低液体黏度, 有利于增加氨气在气液界面的传质速率; 而水分的损失进一步降低气液界面氨气分压, 增大氨分离的传质动力^[13-17]。另外, 相同温度下 k 随 pH 值的提升而增加, 主要是因为 pH 值越高, 沼液中自由氨含量越高, 液相中的氨气分压越大。在 5 kPa 和 45 °C 下, 溶液实际上处于沸腾状态, 增大了液体内部的湍流状态, 可强化气液传质速率; 但当压力增加到 10 kPa 以上时, 溶液不处于沸腾状态, k 值急剧降低。

k 值的增加直接反应在时间常数 (τ) 的降低上, 这意味着达到相同的氨氮去除率, 所需要的时间更短^[15]。因此, 从高 k 和低 τ 值角度考虑, 应尽量提高操作温度和 pH 值, 并降低压力。

氨氮分离因子 S_f 随压力的升高而增大, 但压力较高时 (如超过 15 kPa), 由于反应速率较低而导致氨氮分离量减少, 在整体水分蒸发一致的情况下会造成 S_f 值下降。温度升高时, 氨氮分离速率和水蒸发速率均增加, 但由于沼液中氨氮含量要远低于水含量, 因而温度升高对水蒸发速率的影响更明显。因此, S_f 值会呈现随温度升高而下降的趋势。而 NaOH 添加量增加导致溶液 pH 值增加, 进而增大沼液中自由氨含量和氨分压, 导致 k 值和 S_f 值均上升。从高 S_f 值角度考虑, 应该增加操作压力和 NaOH 添加量, 并降低反应温度。显然, 温度和压力对 k 和 S_f 值的影响是相反的。因此, 为同时获得高 k 和 S_f 值,

必须在此基础上进一步优化。

2.3 操作参数优化

由表 3 可知, 温度、压力和 pH 值中任一因素变化时, 其他因素变化对 k 和 S_f 的影响趋势一致, 因此三者之间无交互作用^[23]。三者之间的正交试验结果如表 4 所示。为便于后期氨氮冷凝收集时获得较高浓度的氨水, 需要减少氨氮减压蒸馏分离过程中的水蒸发量。同时, 为降低分离能耗, 也需要减少水蒸发量。而从前面的分析对比可知, 减压蒸馏分离氨氮的反应动力学常数极易通过操作参数进行调节。因此, 在进行正交优化试验分析中, S_f 值被认为是比 k 值更加重要的指标。在采用综合评分法对正交试验结果进行分析时, 将 90% 氨氮去除率条件下的 S_f 值的权重定为 0.6, k 值权重定为 0.4。结果表明, 影响因素的主次关系为: NaOH 添加量 (pH 值) > 压力 > 温度。优方案为 NaOH 添加量 15 g/L、压力 15 kPa 和温度 35 °C。优方案的试验结果表明, 该条件下 $k=0.97\text{h}^{-1}$, $S_f=395.96$, 优于表 4 中的 3 号试验结果。这说明优方案在该正交试验结果是合适的。

在典型的“热-吹脱”分离氨氮过程中, 沼液温度和初始 pH 值, 是导致操作费用升高的最敏感的两个参数^[6,24]。因此, 在获得同等氨氮分离效果的情况下, 一般应考虑降低温度和减少外源碱的用量^[24]。如 Liu 等^[16]的研究表明, 当溶液 pH 值由 10.0 提升到 11.0 时, 氨氮分离的反应动力学常数差异不大 (分别为 0.166 和 0.160 h^{-1})。而本研究的单因素试验结果中也有类似结论。在优方案中, 当 NaOH 添加量达到 15 g/L 时, 其 pH 值 (13.14) 要高于其他研究所获得的较优 pH 范围 (9.5~11.0)^[3,10,14,16], 且反应动力学常数较其他分离方式并没有明显提升 (如表 5 所示)。因此, 基于与他人研究进行对比的基础上可以认为, NaOH 添加量可适当降低。而对比优方案和表 4 中 3 号试验结果发现, 优方案仅在 k 值上有细微的提升, 而 S_f 值差异不大。因此, 结合氨氮减压蒸馏分离的实际情况可以认为, NaOH 添加量可降到 10g/L。

即使将 NaOH 添加量降低到 10g/L, 沼液 pH 值依然高于其他研究的结果^[3,10,14,16]。因此, 后期还应该在优方案基础上继续对操作参数进行优化。如继续优化操作温度和压力这对次要因素, 通过适当提升反应温度可降低外源碱的用量且保证较高 k 值, 或调节压力使其接近且不超过该温度水平下的饱和水蒸气分压^[14]。

减压蒸馏法分离沼液中氨氮的过程中, 除 pH 值、温度和压力等关键参数外, 沼液的总固体含量、黏度和 VFA 含量等会影响自由氨的含量及自由氨在液相中的传质^[14]。同时, 减压蒸馏过程中沼液的厚度、反应器的比表面积等也会影响到氨氮的传质^[25]。因此, 后期还应该通过试验进一步确认沼液总固体含量、黏度、沼液厚度及比表面积等因素对氨氮分离的影响, 并考虑它们之间的交互影响, 为开发合适的工程装备奠定基础。另外, 宜将沼液发酵完全, 减少其中 VFA 含量^[14]。同时, 在加碱调节 pH 值前, 可适当再生沼液中一部分 CO_2 , 减少沼液对碱的缓冲性能^[14], 降低 pH 值调节的成本。

表 4 氨氮分离效果的正交试验结果及极差分析表
Table 4 Orthogonal experiment results and range analysis of ammonia nitrogen separation results

试验号 Experimental number	温度 Temperature <i>A</i>	压力 Pressure <i>B</i>	NaOH 添加量 NaOH dosage <i>C</i>	反应动力 学常数 <i>k</i> Kinetics constant/h ⁻¹	氨氮分离因子 Ammonia nitrogen separation factor <i>S_t</i> [*]	<i>k</i> 隶属度 <i>k</i> degree of membership	<i>S_t</i> [*] 隶属度 <i>S_t</i> [*] degree of membership	综合分值 Comprehensive score
1	1	1	1	0.30	16.02	0.0051	0.0118	0.0099
2	1	2	2	0.16	61.23	0.00094	0.1288	0.0777
3	1	3	3	0.82	397.64	0.02049	1	0.6082
4	1	4	4	0.88	356.79	0.02202	0.8942	0.5453
5	2	1	2	8.26	23.89	0.2397	0.0322	0.1152
6	2	2	1	0.13	47.27	0	0.0927	0.0556
7	2	3	4	1.36	386.21	0.03626	0.9704	0.5967
8	2	4	3	0.87	243.88	0.02176	0.6018	0.3698
9	3	1	3	25.39	47.72	0.7448	0.0938	0.3542
10	3	2	4	13.76	57.14	0.4018	0.1183	0.2317
11	3	3	1	1.01	11.46	0.0259	0	0.0103
12	3	4	2	0.24	119.86	0.0033	0.2807	0.1697
13	4	1	4	34.04	46.62	1	0.0739	0.4443
14	4	2	3	23.13	45.35	0.6781	0.0877	0.3238
15	4	3	2	9.86	34.77	0.2869	0.0603	0.1509
16	4	4	1	1.72	21.81	0.0469	0.0268	0.0348
<i>K</i> ₁	1.2403	0.9229	0.1099					
<i>K</i> ₂	1.1374	0.6889	0.5136					
<i>K</i> ₃	0.7660	1.3663	1.6561					
<i>K</i> ₄	0.9540	1.1197	1.8181					
极差 Range	0.4743	0.6773	1.7082					
因素主次 Factor sequence				<i>C>B>A</i>				
优方案 Optimization				<i>C</i> ₄ <i>B</i> ₃ <i>A</i> ₁				

2.4 分离条件对沼液氨氮分离动力学常数的影响

由于 *k* 与氨氮初始浓度无关，只与反应条件如温度、pH 值、反应环境等有关。在保证温度、pH 值基本相同的情形下，可以对不同氨氮脱除方法（减压、热吹脱、空气吹扫、沼气吹扫）的 *k* 值进行简单对比，大致能反映不同氨氮分离方式在反应速率和反应时间上的差异。由表 5 可知，在相同温度和 pH 值条件下，优方案下减压蒸馏过

程中氨氮分离的 *k* 值要大于气体吹脱氨氮分离过程，主要原因在于减压条件下，氨氮分离的反应驱动力更高。值得注意的是，在相同 pH 条件下，减压蒸馏法还能再较低温度下获得更高的 *k* 值。整体而言，说明减压蒸馏法在氨氮分离过程中可获得更高的传质速率和更低的分离时间，在反应速率上具有一定的优势。且这些优势还可继续通过温度、压力和 pH 值的调节进行进一步提升。

表 5 分离条件对 *k* 值和 τ 值的影响
Table 5 Effect of separation conditions on values of *k* and τ

分离条件 Separation conditions	pH 值 pH value	温度 Temperature/℃	压力 Pressure/kPa	气液比 Gas-liquid ratio/ (L·L ⁻¹ ·min ⁻¹)	反应动力学常数 <i>k</i> Kinetics constant/h ⁻¹	时间常数 τ Time constant/h	决定系数 Determination coefficient <i>R</i> ²	参考文献 Reference
热吹脱 Thermal stripping	11.04	76~102	15		0.012~1.21	0.83~86.96		[14]
沼气吹脱 Biogas stripping	11.43 13.86	70 70	15	0.250 0.375	0.0359 0.1124	27.8 8.9	0.73 0.95	[10]
空气吹脱 Air stripping	11.0 9.0	37 37		1.0 10.0	0.0452 0.1656	22.10 6.04	0.97 0.97	[3]
空气吹脱 Air stripping	11.0 10.0	50 50		2.0 14	0.160 0.864	6.25 1.16	0.98 0.99	[16]
减压蒸馏 Vacuum distillation	10.84 13.14	35 35			0.82 0.97	1.22 1.03	0.71 0.77	本研究

3 结 论

1) 减压蒸馏法分离沼液中氨氮具有可行性，且沼液初始 pH 值的提升有利于增加氨氮分离的一级反应动力

学常数 (*k*) 和氨氮分离因子 (*S_t*)，降低馏出物中酸性物质（如 CO₂）的含量。理论上可通过减压蒸馏法回收获得较高浓度的氨水，用于沼气提纯利用。

2) 正交优化试验表明，3 个主要操作参数对氨氮分

离性能影响的主次顺序为: NaOH 添加量>压力>温度, 优方案为 NaOH 添加量 15 g/L、压力 15 kPa 和温度 35 °C。该条件下的 S_r 值高达 395.96, 意味着可冷凝回收获得高浓度的氨水。

3) 相比热吹脱、沼气吹脱和空气吹脱等技术, 在相同的 pH 条件下, 优方案下减压蒸馏法分离氨氮过程能在较低的温度下获得更高的氨氮分离一级反应动力学常数 ($k=0.97 \text{ h}^{-1}$), 且 k 值极易通过温度和压力的改变进行调节。说明减压蒸馏法在提高反应速率上具有优势。

[参 考 文 献]

- [1] Li Heng, Tan Fen, Ke Lanting, et al. Mass balances and distributions of C, N, and P in the anaerobic digestion of different substrates and relationships between products and substrates[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287(1): 329—336.
- [2] Li Xin, Guo Jianbin, Dong Renjie, et al. Properties of plant nutrient: Comparison of two nutrient recovery techniques using liquid fraction of digestate from anaerobic digester treating pig manure [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 544(15): 774—781.
- [3] Zhang Lei, Lee Yong-Woo, Jahng Deokjin. Ammonia stripping for enhanced biomethanization of piggery wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 199(15): 36—42.
- [4] 靳红梅, 常志州, 叶小梅, 等. 江苏省大型沼气工程沼液理化特性分析[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(1): 291—296.
Jin Hongmei, Chang Zhizhou, Ye Xiaomei, et al. Physical and chemical characteristics of anaerobically digested slurry from large-scale biogas project in Jiangsu Province[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2011, 27(1): 291—296. (in Chinese with English abstract)
- [5] Bonmati A, Flotats X. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion[J]. *Waste Management*, 2003, 23(3): 261—272.
- [6] Liu Liang, Pang Changlei, Wu Shubiao, et al. Optimization and evaluation of an air-recirculated stripping for ammonia removal from the anaerobic digestate of pig manure[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, 94(1): 350—357.
- [7] 贺清尧, 王文超, 蔡凯, 等. 减压浓缩对沼液 CO_2 吸收性能和植物生理毒性的影响[J]. *农业机械学报*, 2016, 47(2): 200—207.
He Qingyao, Wang Wenchao, Cai Kai, et al. Effect of vacuum concentration on CO_2 absorption performance and phytotoxicity of biogas slurry[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2016, 47(2): 200—207. (in Chinese with English abstract)
- [8] 郑杨清, 郁强强, 王海涛, 等. 沼渣制备生物炭吸附沼液中氨氮[J]. *化工学报*, 2014, 65(5): 1856—1861.
Zheng Yangqing, Yu Qiangqiang, Wang Haitao, et al. Preparation of biochars from biogas residue and adsorption of ammonia-nitrogen in biogas slurry[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(5): 1856—1861. (in Chinese with English abstract)
- [9] Zhao Quanbao, Ma Jingwei, Zeb Iftikhar, et al. Ammonia recovery from anaerobic digester effluent through direct aeration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279(1): 31—37.
- [10] Walker M, Iyer K, Heaven S, et al. Ammonia removal in anaerobic digestion by biogas stripping: An evaluation of process alternatives using a first order rate model based on experimental findings[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 177(15): 138—145.
- [11] 白晓凤, 李子富, 尹福斌, 等. 蒸发法处理厌氧发酵沼液试验研究[J]. *农业机械学报*, 2015, 46(5): 164—170.
Bai Xiaofeng, Li Zifu, Yin Fubin, et al. Evaporation treatment on biogas slurry from anaerobic fermentation[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(5): 164—170. (in Chinese with English abstract)
- [12] EL-Bourawi M S, Khayet M, Ma R, et al. Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 301(1/2): 200—209.
- [13] Güstin S, Mariñsek-Logar R. Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2011, 89(1): 61—66.
- [14] Tao Wendong, Ukwuani Anayo T. Coupling thermal stripping and acid absorption for ammonia recovery from dairy manure: Ammonia volatilization kinetics and effects of temperature, pH and dissolved solids content[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280(15): 188—196.
- [15] Serna-Maza A, Heaven S, Banks C J. Biogas stripping of ammonia from fresh digestate from a food waste digester[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 190: 66—75.
- [16] Liu Bianxia, Giannis Apostolos, Zhang Jiefeng, et al. Air stripping process for ammonia recovery from source-separated urine: modeling and optimization[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2014, 90(12): 2208—2217.
- [17] Değermenci N, Ata O N, Yildiz E. Ammonia removal by air stripping in a semi-batch jet loop reactor[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(1): 399—404.
- [18] Fang M X, Ma Q H, Wang Z, et al. A novel method to recover ammonia loss in ammonia-based CO_2 capture system: ammonia regeneration by vacuum membrane distillation[J]. *Greenhouse Gases Science and Technology*, 2015, 5(4): 487—498.
- [19] Yang Nan, Yu Hai, Li Lichun, et al. Aqueous Ammonia (NH_3) Based Post Combustion CO_2 Capture: A Review[J]. *Oil & Gas Science and Technology-Revues d'IFP Energies Nouvelles*, 2014, 69(5): 931—945.
- [20] McLeod A, Jefferson B, McAdam E J. Biogas upgrading by chemical absorption using ammonia rich absorbents derived from wastewater[J]. *Water Research*, 2014, 67(15): 175—186.
- [21] Zhang Jianhua, Li Junde, Duke Mike, et al. Modelling of vacuum membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 434(1): 1—9.
- [22] Anderson G K, Yang G. Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration[J]. *Water Environment Research*, 1992, 64(53): 53—59.

- [23] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [24] Jiang Anping, Zhang Tianxi, Zhao Quanbao, et al. Evaluation of an integrated ammonia stripping, recovery, and biogas scrubbing system for use with anaerobically digested dairy manure[J]. *Biosystems Engineering*, 2014, 199(1): 177–126.
- [25] Yan Shuiping, Fang Mengxiang, Luo Zhongyang, et al. Regeneration of CO₂ from CO₂-rich alkanolamines solution by using reduced thickness and vacuum technology: Regeneration feasibility and characteristic of thin-layer solvent[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, 48(1): 515–523.
- [26] Conde M R. Properties of aqueous solutions of lithium and calcium chlorides: formulations for use in air conditioning equipment design[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2004, 43(4): 367–382.

Ammonia nitrogen separation performance and kinetics from biogas slurry using vacuum distillation method

He Qingyao, Wang Wenchao, Liu Lu, Yu Ge, Yan Shuiping*

(College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Due to high ammonia nitrogen concentration, biogas slurry can contribute to air and water pollution through volatilization of free ammonia. Additionally, high ammonia nitrogen concentration may result in high phytotoxicity to plant germination and growth when biogas slurry is put into agricultural or horticultural applications. So ammonia nitrogen in biogas slurry should be removed. Conventional methods for removing ammonia nitrogen are based on gas or thermal stripping. However, these methods have low ammonia nitrogen removal rate and are time-consuming. Due to the higher ammonia mass transfer driving force ascribed to the lower ammonia partial pressure in gas phase, vacuum distillation has the advantages of high ammonia nitrogen removal kinetics constant and short time required. Furthermore, ammonia can also be recovered and enriched to act as the valuable carbon dioxide (CO₂) absorbent to upgrade biogas. Therefore, in this study, ammonia nitrogen separation from biogas slurry by using vacuum distillation method was conducted in a rotary evaporator. And the key operating parameters including sodium hydroxide (NaOH) dosage, temperature and pressure were investigated and optimized. The first-order rate constant (k), ammonia nitrogen removal time constant (τ), ammonia nitrogen removal efficiency (η) and ammonia nitrogen separation factor (S_r) were adopted to evaluate the ammonia nitrogen removal performance. Results showed that when raw biogas slurry without pH adjustment was vacuumed, CO₂ loading of biogas slurry reduced from 0.15 to 0.08 mol CO₂/L under the conditions of 45 °C and 5 kPa. But the first-order rate constant and ammonia nitrogen separation factor were low and ammonia nitrogen removal time constant was very high. Increasing NaOH dosage to elevate the initial pH value of biogas slurry was positive for enhancing the first-order rate constant and ammonia nitrogen separation factor. Additionally, if high first-order rate constant value was targeted, high removal temperature and low operating pressure should be required. However, it will lead to the decrease of ammonia nitrogen separation factor value. So, the orthogonal tests were conducted in this study to optimize the operating parameters in order to obtain high the first-order rate constant and ammonia nitrogen separation factor values simultaneously. The results showed that the importance order for ammonia nitrogen removal performance was ranked as pH value > pressure > temperature. And when NaOH dosage was 15 g/L (pH=13.04), removal temperature was 35 °C and pressure was 15 kPa, the comprehensive ammonia nitrogen removal performance was the best among all the experiments in the orthogonal tests. Under these optimal operating conditions, the first-order rate constant was 0.97 h⁻¹, and ammonia nitrogen separation factor was about 395.96 when 90% of the total ammonia nitrogen was removed. It implied that when biogas slurry with high pH value was vacuumed, relatively high ammonia nitrogen removal performance may be achieved, and aqueous ammonia solution with higher concentration may be recovered as well to act as the potential CO₂ absorbent to upgrade biogas. In addition, compared with the conventional ammonia nitrogen removal methods like thermal stripping (maximum first-order rate constant was 1.21 h⁻¹) and gas stripping (maximum first-order rate constant was 0.86 h⁻¹), vacuum distillation had a higher first-order rate constant value at the similar conditions. It meant that vacuum distillation method may achieve a relatively higher ammonia nitrogen removal rate and lower time required to reach the same removal efficiency. It should be noted that the first-order rate constant could be enhanced through adjusting temperature and pressure. These results reported in this study may provide a reference for the future research aiming at ammonia nitrogen separation from biogas slurry with high removal efficiency and low energy consumption.

Keywords: separation; kinetics; optimization; biogas slurry; vacuum distillation; ammonia nitrogen removal