

中空纖維透氣膜於廢水中氨氮去除之應用

楊東昱*、謝奇旭**、李新通***

摘要

傳統針對氨氮廢水處理主要以氣提/吸收塔、折點加氯法以及生物處理法較為常見，然從實際應用面及經濟面上考量，這些技術皆有其限制與缺點。待克服之問題包含氨氮去除效率不佳、設備用地空間限制、系統運轉費用過高、進流水氨氮濃度限制以及可能產生化學衍生物造成之危害等。中空纖維透氣膜具備疏水性及透氣性，在適當 pH 值及操作條件下能快速及有效地將廢水中氨氮予以分離去除，且設備佔地空間需求小，系統擴充彈性大，處理過程中無需額外添加化學物質於水體中等優點，因此近年來受到許多研究單位重視並投入相關測試。

本研究係利用一款小型疏水性中空纖維透氣膜，於膜內側(Lumen side)通以已知濃度之氨氮廢水；於殼側(shell side)通以酸性吸收劑。廢水及酸性吸收劑分別於膜內及殼側以逆向流動方式進行連續流測試。操作變數包含氨氮廢水進流氨氮濃度、pH 值、通量、進流壓力以及酸性吸收劑之 pH 值，藉以定性探討操作變數對於氨氮去除率之影響，進一步做為日後工程設計上之參考依據。

實驗結果顯示，氨氮去除率隨著進流廢水通量及酸性吸收劑 pH 值增加而下降。進流廢水氨氮濃度對於氨氮去除率之影響，隨著進流通量不同而有不同程度之影響，大致上進流氨氮濃度越高，去除率越低；當通量越大時，不同進流氨氮濃度條件下之氨氮去除率差異越明顯。而隨著進流壓力增加，氨氮去除率僅微量上升，影響甚小。

【關鍵詞】 中空纖維、透氣膜、氨氮去除、廢水處理

*崇越科技研發部 技術副理

**崇越科技研發部 部經理

***建越科技工程公司 總經理

一、研究緣起與目的

廢水中氨氮的處理一直是國內外學者與各政府及私人企業單位投入研究的熱門話題。廢水氨氮處理之所以會受到如此高度之關注，主要可從兩個層面來說明：1.因應環保法規管制與政府相關措施, 2.技術層面需求之考量。

行政院環保署於 2011 年 2 月針對晶圓製造及半導體製造業排放水訂定 28 項管制項目，主要增訂氟鹽、氨氮及總毒性有機物等，其餘 25 項為原放流水標準共同項目。其中針對氨氮之管制方式係依照是否位於水源保護區內加以區分限值。排放於保護區內者氨氮排放濃度不得超過 10mg/L；排放區位於保護區外之新設事業適用 20mg/L。針對目前既設事業採兩階段管制，第一階段限值為 75mg/L，已在 101 年 7 月 1 日施行；第二階段限值為 30mg/L，預計 104 年 7 月 1 日施行。

而針對科學園區及光電材料及元件製造業，環保署於今年 7 月 27 日召開放流水標準修正草案公聽會，考量其氨氮排放量約佔產業氨氮總排放比率之 34%，遂增訂氨氮管制項目。對於既設廠同樣分兩階段施行，第一階段管制限值為 75mg/L，自 102 年 7 月 1 日施行，提出削減計畫者延後至 104 年 1 月 1 日施行；第二階段配合改善廢(污)水處理設施，給予較長緩衝期，最遲至 106 年 1 月 1 日應符合 30 mg/L。

就廢水氨氮處理技術層面而言，目前有多種處理方式，其中包含生物處理法(硝化/脫硝)、折點加氯法(breakpoint chlorination)、逆滲透法(reverse osmosis)、離子交換樹脂法(ion-exchange resin)及電透析法(electrodialysis)等，然目前上述這些方法都有其使用上之限制與缺點。傳統生物處理法雖然操作費用較低，然因生物將解氨氮需要較長之停留時間，相對地設備用地空間上需求較大，就目前國內大多既設廠而言規劃上將有用地不足之困難；折點解氯法由於需投入大量次氯酸鈉藥劑(CI/N>8 以上)，一來使處理水導電度明顯升高，增加後續水回收再利用之難度，二來製程中易殘留未反應完全之自由氯，造成後端設備單元之負荷及傷害，此外其處理過程中亦有產生毒性物質三氯甲烷之虞，因此該技術已經日漸式微不被採納。至於逆滲透、離子交換法等處理方式，面臨廢水中成分複雜，一來易造成膜或樹脂之阻塞或損壞，二來其濃縮液或再生液之氨氮濃度與複雜性更高，幾乎無法回收再利用，仍需進一步再處理或當成事業廢棄物處理掉。綜合上述而言，目前尚無一技術可有效地解決氨氮問題，由其對於高濃度氨氮廢水(約 1,000mg/L 以上)之處理，不論是政府研究機關或相關私人企業，當下皆積極尋求可靠且符合清潔環保之技術與方案。

中空纖維透氣膜技術長久以來多應用在純水製程中氣體(O₂, CO₂, THMs 等)之脫除上。近幾年來才有研究單位投入於工業廢水處理中氨氮脫除之應用^[1,2,3]，研究結果發現去除效率與穩定性甚至高於傳統處理方式。相對來說，該技術之優點主要在於：1.佔地空間小；2.處理效率高；3.可直接處理高濃度氨氮廢水；4.已有模組化商品，可直接放大製程(scale-up)；5.以稀酸用來吸收自廢水中脫除之氨氮所產生之銨鹽具備回收再利用價值；6.製程中不會產生對環境或人體有毒害之物質。而該技術之缺點在於：1.對進水水質要求之限制相對較多(禁止強氧化劑、有機溶劑、油脂及懸浮固體粒子等)；2.單價較貴。

儘管相較於傳統方法中空纖維透氣膜技術具備多樣優勢，然對於該技術之設計操作條件以及操作變數對於氨氮去除率之影響接尚未明朗，故本研究目的主要之對不同操作變數(pH, 進流量, 壓力, 氨氮濃度等)對廢水中氨氮去除率之影響做探討。

二、研究材料與方法

本研究主要利用一小型中空纖維膜模組進行測試，其中空纖維膜採用 PP 材質，膜有效接觸面積 1.4 m²。測試水樣來自於龍潭科技工業園區某光電廠之高濃度氨氮廢水(pH=9.6, [NH₃-N]=900~15,100 mg/L)，採用連續進流方式操作。酸性氨氮吸收劑以 50%濃硫酸加去離子水調配而成(pH=1.5)，採連續循環流方式操作，其處理流程大致如圖 1 所示。

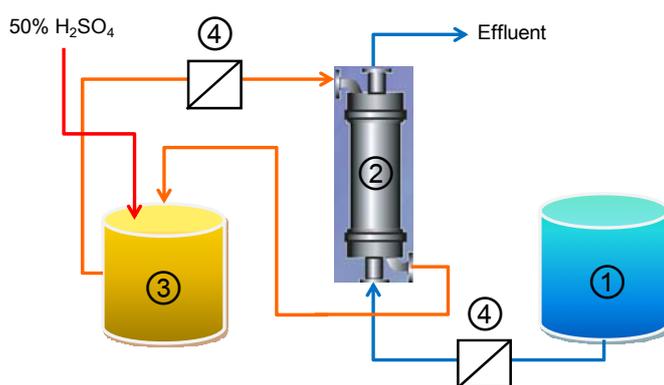


圖 1 中空纖維透氣膜處理氨氮廢水實驗流程簡圖

1: 氨氮廢水原水儲槽, 2: 中空纖維透氣膜, 3: 稀硫酸儲存/循環槽, 4: 安全過濾器

操作前首先將氨氮廢水 pH 值調整至 11 以上(實際值視水溫而定)，使得大部分廢水中 NH₄⁺ 離子轉換成游離態之 NH₃ 氣態分子。操作時經 pH 調整後之氨

氨廢水與酸性吸收劑分別在中空纖維透氣膜內外側流動，藉由膜本身透氣性及疏水性之特性，使得 NH_3 氣態分子得以從廢水側透過膜層而傳遞至酸性吸收劑側，一旦 NH_3 氣態分子與吸收劑接觸迅速反應成硫酸銨鹽而隨著吸收劑流出，其反應機制大致如圖 2 所示。廢水中氨氮之去除率高低取決於適當之操作條件，本實驗主要改變廢水進流氨氮濃度、進流通量、進流操作壓力及吸收劑 pH，待出流水達穩定後，採樣分析處理水之殘留氨氮濃度，進一步計算出氨氮去除率。

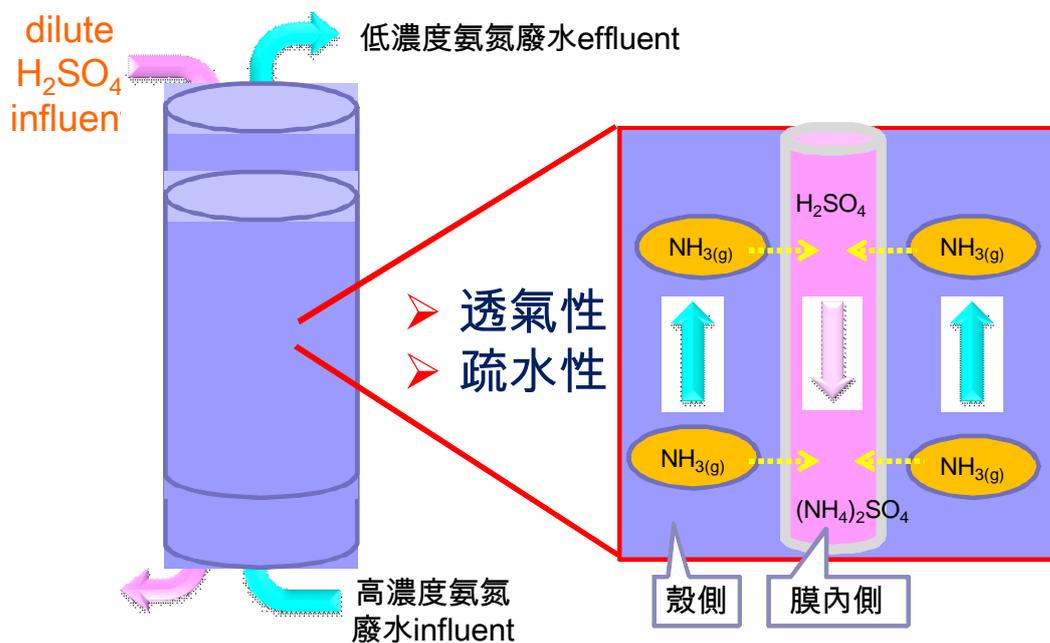


圖 2 中空纖維透氣膜中氨氮質傳與反應機制簡圖

三、研究結果與討論

2.1 進流水水量對氨氮去除率之影響

圖 3 顯示氨氮之去除率明顯受廢水進流量影響，隨著進流量增加而逐漸下降，且不同氨氮進流濃度之測試結果皆呈現相似之變化趨勢。其原因主要在於當進流量越大，則廢水在中空纖維透氣膜內之停留時間就越短，因此部分游離之氣態氨分子來不及擴散至膜表面及吸收劑側時即隨著處理水排出。

2.2 進流水氨氮濃度對氨氮去除率之影響

從圖 3 同時觀察到在相同進流量下，低濃度進流氨氮濃度組別相對地有較

高之去除率，而其與高濃度組別之間差距隨著進流量增加而逐漸增大。

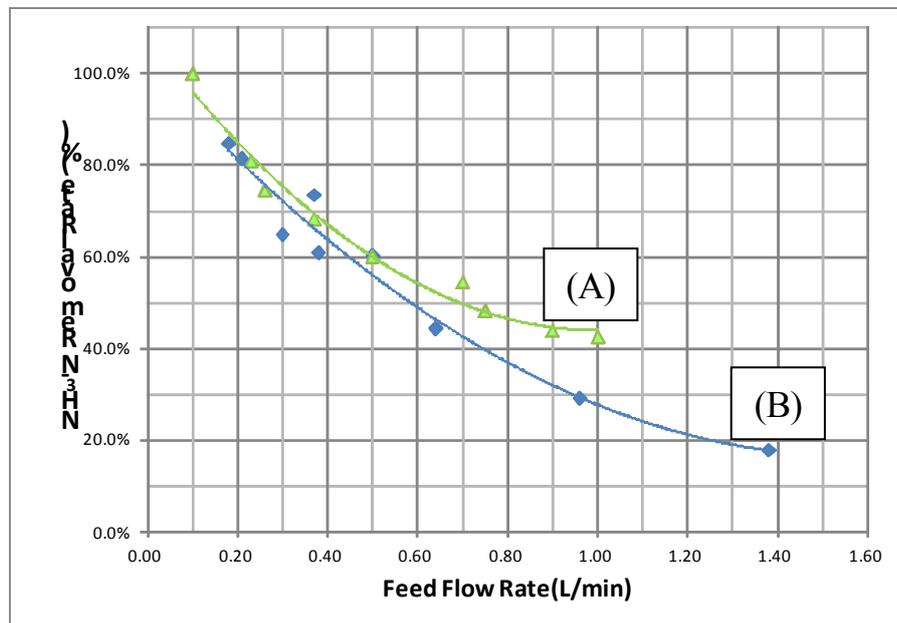


圖 3 進流水水量對氨氮去除率之影響及不同進流氨氮濃度之比較

(A) $[\text{NH}_3\text{-N}] = 900 \text{ mg/L}$; (B) $[\text{NH}_3\text{-N}] = 15,100 \text{ mg/L}$

2.3 酸性吸收劑 pH 值對氨氮去除率之影響

如圖 4 所示，在固定廢水進流濃度及進流量情況下，處理水之氨氮濃度(或氨氮去除率)隨著吸收劑 pH (2.6~7.5)增加而呈現先迅速驟昇再緩慢上升之趨勢。此現象主要歸因於在低 pH 下，吸收劑中有較濃之 SO_4^{2-} 離子與氨氣迅速反應成硫酸銨，進而維持膜內外側氨氣之濃度梯度，使得廢水側之氨氮得以持續有效被脫除。當吸收劑 pH 值逐漸增高，其溶液中 SO_4^{2-} 離子相對較少，因此其從廢水側捕捉氨氣分子之速率亦隨之下降。

2.4 進流水操作壓力對氨氮去除率之影響

如圖 5 所示，當改變進流水操作壓力時，氨氮去除率僅些微增加。此結果也說明了中空纖維透氣膜去除氨氮之機制主要由膜內外側之濃度梯度主導，而非壓力差主導。儘管增加操作壓力有助於膜內氨氣之推擠至膜另一側之速率，然而由亨利定律(Henry's law)得知，即當壓力越大時，廢水中原本游離之氨氣分子可能有一部分再度被溶入水中，導致對於氨氮去除率之增加效益並不顯著。

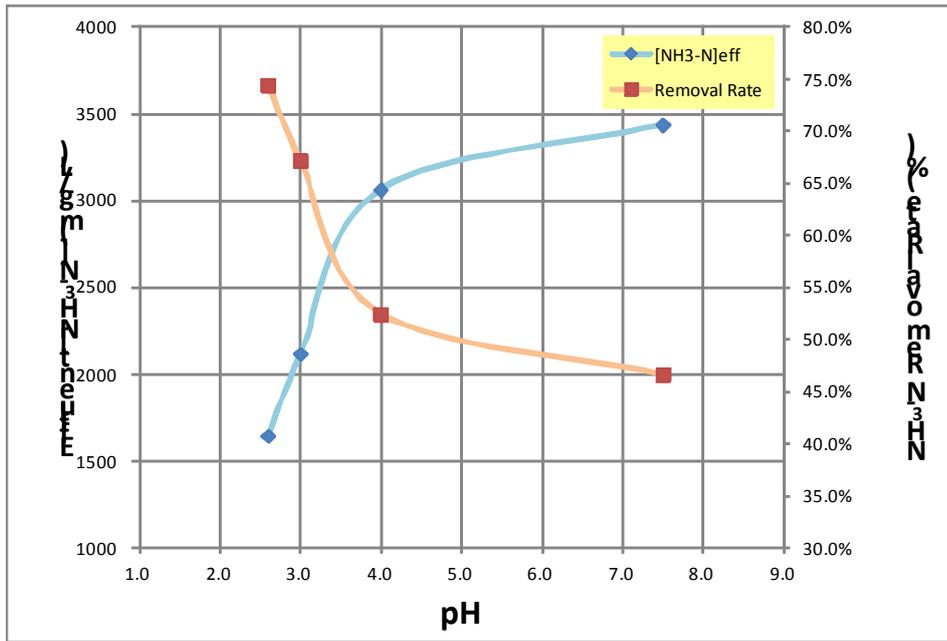


圖 4 稀硫酸 pH 值對氨氮去除率之影響
(進流水 $[NH_3-N]=6,433 \text{ mg/L}$, $Q=0.3 \text{ L/min}$)

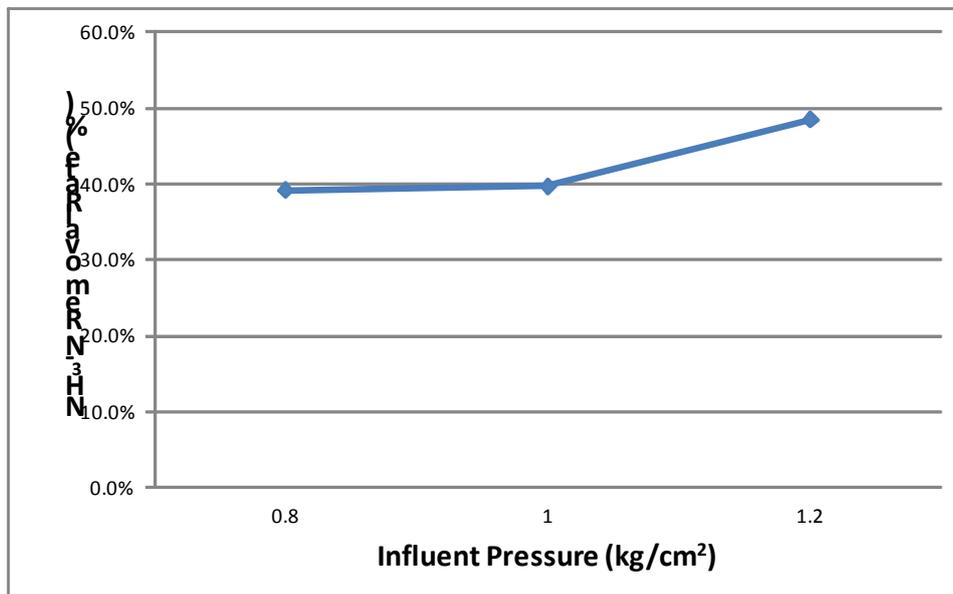


圖 5 進流水壓力對氨氮去除率之影響

四、結論

本研究主要針對實廠高濃度氨氮廢水進行測試，結果顯示以中空纖維透氣膜搭配酸性吸收劑可迅速有效地將氨氮從廢水中脫除，在適當之操作條件下去

除率甚至高達 98%以上。儘管如此，實廠氨氮廢水性質往往各廠具明顯差異，在使用及操作前必須根據水質特性進行各項操作變數之測試，或尋求專業技術廠商進行評估測試，以達到最有效率之氨氮去除操作條件。以中空纖維透氣膜處理高濃度氨氮廢水不僅迅速且去除率高、無毒性物質產生之外，另反應產生之副產物銨鹽具備資源回收再利用潛力，實為一具備環保及清潔雙重效益之技術。不僅對環境友善，同時也解決目前各相關事業對於廢水氨氮處理所面臨之困境與問題。

五、參考文獻

- 1.Y. Xu, J. Wang, Z. Xu and H. Xu “A study on the PP hollow fiber membrane contactor and its performances for removing ammonia from wastewater or mixed gas: I. Removal and recovery of ammonia from wastewater,” Water Science and Technology: Water Supply, vol. 1, no. 5, pp. 185-194, 2001.
- 2.X. Yang, Z. Jiang, and X. Pan “Separation of ammonia and water by membranes,” Technology of Water Treatment, vol. 29, no. 2, pp. 85-88, 2003.
- 3.Xiaoyao Tan, S.P. Tan, W.K. Teo, K. Li “Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water,” Journal of Membrane Science, vol. 271, pp. 59-68, 2006.