

薄膜蒸餾技術分離煉焦廢水氨氮之可行性研究

林伯勳¹ 洪仁陽² 徐淑芳³

¹中鋼公司 工程師 ²工研院材化所 研究主任 ³工研院材化所 研究員

摘要

環保署自 106 年 12 月 31 日起開始針對化工業施行氨氮管制，其管制限值為 20 mg/L。中鋼公司被歸類為此工業別，故必須對排放廢水進行處理改善以符合排放標準。中鋼放流水氨氮約 80~90% 來自於煉焦廢水，中鋼廢水處理場未來將使用生物處理程序進行氨氮去除，但因煉焦廢水進流濃度過高，故須以物化方法進行前處理，因此委託工研院開發薄膜蒸餾技術(MD)以分離煉焦廢水之氨氮。本研究進行實驗室試驗，評估 PP 及 PTFE 兩種材質薄膜、水及硫酸兩種氨吸收劑，分離煉焦廢水中的氨氮，使濃度 < 300 mg/L。結果顯示 PTFE 較 PP 膜適用於直接接觸法 MD (DCMD)來進行分離煉焦廢水氨氮，而對於煉焦廢水所含之氨氮濃度，硫酸較水更適合做為吸收劑；以 PTFE 為 DCMD 模組配合硫酸為氨氮的吸收劑，在煉焦廢水 pH 值 10.5~11.5 時，其吸收通量約為 1.7 g-N/m².hr，並可處理廢水中之氨氮至 < 300 mg/L。另將 MD 分離氨氮所產生之硫酸銨以改良之真空式 MD (VMD)將氨氮分離，再以冰水吸收可產生 3% 氨水做為回收利用。

關鍵詞：煉焦廢水、薄膜蒸餾、PTFE

Abstract

The Taiwan EPA has regulated the ammonia nitrogen (NH₃-N) concentration in the wastewater effluent that should be less than 20 mg N/L for chemical engineering industries since the end of 2016. China Steel Corporation (CSC) has to treat NH₃-N in the wastewater to achieve the effluent standard. Eighty to 90% of NH₃ in CSC wastewater effluent is from the coking wastewater, which will be treated by a redesigned biological process. However the NH₃ in the coking wastewater is too high for biological treatment. Thus, CSC cooperated with ITRI to develop a membrane distillation (MD) technique to separate NH₃ from the coking wastewater. The objectives are to evaluate different membrane materials and receiving solutions for the MD treatment, remove NH₃ from the coking wastewater to less than 300 mg N/L, which is feasible for the biological process, and recover ammonia solution for reuse. As a result, the PTFE hollow fiber MD module using sulfuric acid as a receiving solution can achieve a receiving flux of 1.7 g-N/m².hr and remove NH₃ in the coking wastewater to less than 300 mg-N/L. The NH₃ in the converted ammonium sulfate ((NH₄)₂SO₄) was then recovered by vacuum membrane distillation (VMD) using ice water as the receiving solution to produce 3% of ammonia solution for reuse.

Keywords: coking wastewater, membrane distillation, PTFE

一、前言

氨氮廢水排放將增加承體消耗水中氧氣及造成水體優養化。近年來全球之氮排放受到工業排放與人類活動排放之影響，產生嚴重失衡的危害。歐美等國長期投入相關研究與改善，近期中國大陸非常重視並針對此議題在第十二個五年計畫中，提出相關因應解決方案。在國內部分，因產業環境之變化，氨氮排放量越來越大，相關環境議題逐漸受到各界重視。因此，最近環保署在水污染防治法中，修訂新增氨氮管制，而中鋼公司所屬之金屬及化工業製程，自 107 年 1 月 1 日起，放流水排放須符合氨氮 < 20 ppm 及硝酸鹽氮/亞硝酸鹽氮 < 50 ppm 之排放標準。

中鋼公司廢水可分為衛生廢水、煉焦廢水、冷軋廢水、洗塵廢水、冷卻廢水及雜項廢水等。其中煉焦廢水為煉焦時副產品回收過程中之氨液及其排水，大部分來自氣體冷卻之冷凝水，小部分來自輕油分離器，其成份複雜，除含氨氮濃度達 500~1000 mg/L，另含有多種毒性的苯環碳氫化合物、酚類、硫氰化物及硫化物等。中鋼公司將採用生物系統對煉焦廢水進行處理，生物系統具有操作成本低之優勢，然生物法也較易受到上游廢水水質不穩定而影響處理效果。為建立一物化處理程序，當上游煉焦廢水氨氮濃度發生異常時，能作為緊急應變措施，使生物系統進流廢水之氨氮濃度能穩定維持 < 300 ppm，中鋼公司委託工研院材化所，以實驗室規模薄膜蒸餾進行氨氮分離之可行性評估研究，並以此研究結果作為後續程序選擇及模場試驗之參考依據。

二、文獻回顧

2.1 氨氮廢水處理技術

廢水氨氮處理技術通常可分為生物處理(如 A_2O 、MBR、BioNET/AFB 及厭氧氨氧化等)、物化處理(如吸附、離子交換、RO、電透析、薄膜蒸餾、氣提、加氯、磷酸銨鎂結晶及電解氧化等)及結合物化及生物處理之混合系統(hybrid system)，其中生物處理技術較適合低濃度氨氮(約 100 mg/L 以下)，而一些物化技術則可以應用至不同濃度氨氮處理、濃縮及回收。表 1 中所示為各項氨氮處理技術歸納，各有其適用之濃度範圍與限制操作條件。一般而言，生物處理具有操作成本較低的優點，但設備佔地面積大且處理程序複雜，對高氨氮廢水進行生物處理時，硝化菌本身易受分子態氮抑制而影響處理效果，且氨氮濃度越高抑制情況越嚴重。而物化處理方式之佔地面積需求較生物處理為小，但處理成本較高，且可能有濃縮液產生，而有二次污染問題。

近期所發展之薄膜蒸餾若用於氨氮廢水分離與回收，並無濃度方面限制，且具有佔地面積小及可資源回收等優點，可以解決高科技產業無地可用之窘境及符合綠色清潔生產之需求。傳統上，薄膜蒸餾技術主要用於製程產品濃縮(如果汁濃縮)及脫鹽處理，用於氨氮分離及回收則屬創新應用，如何提昇氨氮分離速率(或通量)是此技術商業化過程中需要克服的主要課題。由於本技術在分離過程中必須外加液鹼以提昇溶液 pH 值，使離子態氨氮轉換成分子態氨氮而促進分離，如何回收廢液鹼並加以回用，將是本技術商業化過程中重要一環。

表 1 水中氨氮處理技術之歸納

處理技術	處理方式	特性
傳統生物硝化脫氮技術(A ₂ O)	藉由外加氧氣與碳源使氨氮先轉為亞硝酸鹽氮，然後再轉為硝酸鹽氮，最後變為氮氣排入大氣。	耗能、佔地面積大、需額外添加碳源。
厭氧氨氧化技術	氨氮經過半硝化反應槽後轉換為亞硝酸鹽氮，亞硝酸鹽氮與氨氮 1:1 濃度產生厭氧氨氧化反應去除。	較傳統生物處理操作成本較低，不需額外添加碳源，但微生物馴養不易且程序控制不易。
離子交換	利用樹脂對 NH ₄ ⁺ 之吸附性，將 NH ₄ ⁺ 分離。	操作簡單，但樹脂飽和後再生需耗用化學品量大。
加氮化學處理	利用加氮方式將氨氮轉換成氮氣，理論上氮氮質量比為 7.6:1，實際上需要 8:1 至 10:1。	化學藥品耗用量大，操作成本高。
磷酸銨鎂結晶	含氨氮廢水中添加磷酸及鎂離子以形成磷酸銨鎂結晶。	傳統沈澱方式污泥量大且管線易結垢，若採用流體化床結晶方式可產生晶體，污泥量少，但須額外添加鎂鹽及磷酸。
電透析	氨氮通過陽離子交換膜進入鹼性之陰極室溶液後轉換為氨分子。	電透析對氨氮之分離效果佳，氨分子收集後仍須進一步處理。
逆滲透	氨氮與其他離子被薄膜隔離於濃水端。	RO 對氨氮之分離效果佳，但濃縮液仍需處理。
電解氧化	於電解槽內氮氣氧化氨氮，轉換為氮氣排入大氣。	電極的選擇對操作成本影響甚大。
氣提脫除回收法	調高 pH 值使水中氨氮轉為氨分子，以氣提方式自水相脫除。氣體端則以冷凝或化學洗滌方式得到氨水或硫酸銨等。	可以做為高氨氮濃度廢水之前處理，但仍需結合其他技術才能符合法規要求。而冷凝後氨水濃度若達 20%，可能利於再純化精製後資源化利用。
薄膜蒸餾	調高 pH 值使氨氮離子形成分子態氨而通過薄膜至另一端溶液吸收，而得到氨水、硫酸銨及磷酸銨等溶液。	發展中技術，無需加熱且可以得到高純度產品，但需添加液鹼。

2.2 薄膜蒸餾技術原理及應用

薄膜蒸餾技術早期應用在製程產品濃縮程序，後來在脫鹽及淨水處理方面漸漸受到重視。在學術領域方面，許多學者持續研究薄膜蒸餾技術中的薄膜材料、熱傳與質傳理論機制及處理操作條件，雖然薄膜蒸餾技術已被熟知超過四十年，但將其推廣至工業規模應用仍有許多待發展的空間，可以透過調控薄膜的孔徑、孔隙度、厚度與材料微結構的設計，以提升薄膜質傳效率與薄膜分離效率，配合模組設計研發，可縮短薄膜蒸餾技術商業化的時程(黃盟舜等，2011)。薄膜蒸餾是利用具微孔洞疏水性薄膜隔開高溫與低溫溶液。傳輸機制中，先使高溫進水溶液移動到極度疏水性的薄膜表面，以溫度梯度造成薄膜兩側流體接觸面的蒸氣壓差為趨動力，使蒸氣分子經由高溫側薄膜孔洞傳輸到低溫側，然後在低溫側加以凝結成液體，如圖 1 所示。

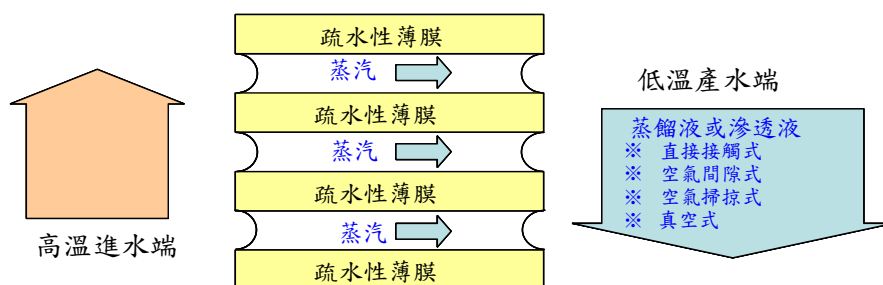


圖 1 薄膜蒸餾技術原理示意圖

Lawson et al. (1997)將薄膜蒸餾裝置依其低溫產水端的技術差異分為直接接觸式薄膜蒸餾(Sirkar et al., 1992)，如圖 2(a)所示，空氣間隙式薄膜蒸餾(Andersson et al., 1985)，如圖 2(b)所示，

空氣掃掠式薄膜蒸餾(Schneider et al., 1998), 如圖 2(c)所示, 及真空式薄膜蒸餾(Banat et al., 1998), 如圖 2(d)所示, 分別簡述如下:

1. 直接接觸式薄膜蒸餾(Direct contact membrane distillation, DCMD): 利用兩種不同的溶液直接接觸於薄膜兩側同向或逆向流動, 藉由薄膜兩側的溫度差產生蒸氣壓差, 驅動高溫液體的水分子於進水端蒸發, 蒸氣通過薄膜並直接凝結在低溫溶液中, 此種裝置簡單且操作方便, 適合應用於脫鹽及水溶液濃縮等以水溶液為主的薄膜分離程序。
2. 間隙式薄膜蒸餾(Air gap membrane distillation, AGMD): 與直接接觸薄膜蒸餾不同之處在於薄膜與冷凝板間加入空氣間隙, 進流水溶液在流動中產生的蒸氣透過薄膜直接凝結於冷凝板上, 同時冷卻水在冷凝板的另一側流動帶走凝結熱, 凝結後的滲透液可單獨收集, 故其應用範圍較多包括製造純水、濃縮非揮發性溶質等。
3. 空氣掃掠式薄膜蒸餾(Sweeping gas membrane distillation, SGMD): 進水溶液在薄膜一側流動, 在另一側注入流動的氣體(通常用空氣或水蒸氣等), 將蒸氣帶走, 帶離的蒸氣再經由分離器進行分離並通過外部冷凝, 適合應用於溶質濃度低的溶液中。
4. 真空式薄膜蒸餾(Vacuum membrane distillation, VMD): 與空氣掃掠薄膜蒸餾相似, 將流動氣體取代為真空狀態, 使水汽分子更易進行傳輸, 具有產水量較高的優點, 過程中必須持續維持真空, 較適用於有機揮發物或溶解氣體移除。

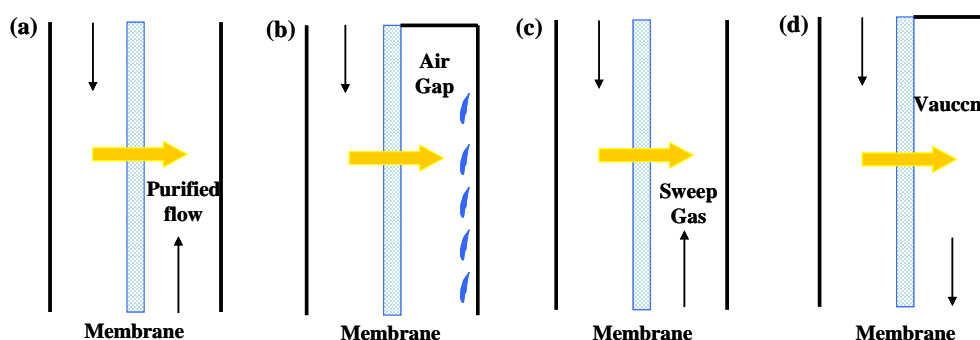


圖 2 薄膜蒸餾裝置示意圖

由於直接接觸式薄膜蒸餾的蒸氣冷凝程序是在模組內進行, 操作較為容易, 因此超過 60%的薄膜蒸餾是使用 DCMD 系統, 相較之下, 空氣掃掠式與真空式分別需加裝外部冷凝器與真空裝置, 故系統設計較為繁複, 成本亦較高。薄膜蒸餾裝置中分隔高、低溫溶液的薄膜屬於微孔疏水性高分子結構, 其主要特性為液體無法透過而蒸氣可以穿透的半透膜, 由於液體水分子本身的表面張力作用, 使水分子被隔絕在薄膜單側, 薄膜蒸餾即利用溶液分子在液汽介面達平衡的原理產生分離的效果, 通常薄膜孔徑須在 $0.1\sim0.5\ \mu\text{m}$ 間, 且薄膜疏水性要高, 液體的表面張力要大。薄膜蒸餾常用的薄膜材料包括聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)、聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)、聚乙烯(polyethylene, PE)與聚丙烯(polypropylene, PP)等, 型式則有管式、毛細管式、中空纖維、捲繞式或平板式等。一般而言, 薄膜蒸餾用薄膜特性需具有低質傳阻力與低熱導性以減少防止薄膜兩側間的熱損, 同時也要避免薄膜孔洞潤濕, 藉以維持高過膜通量。此外, 薄膜材料須具熱穩定性佳及抗化學藥劑性高等特質, 以應付高溫與高酸鹼度進料的環境(Khayet, 2011)。

在水資源應用方面, 主要以海水淡化(Feng et al., 2008)及半鹹水 (Gryta et al., 2007)之研究及應

用為主，有別於 RO 系統，其特點除具有操作壓力低、外加能源供給低、操作與場地空間需求小與安全係數高的好處外，更有淨水能力高、膜材穩定與不易結垢的優點。但當水或是廢水中，同時含有有機及無機性物質或污染物時，薄膜蒸餾是可以達到濃縮有機物效果，但由於有機物無法以薄膜蒸餾方式加以去除，使其濃度不斷增加，使薄膜蒸餾的薄膜表面形成濃度極化(concentration polarization, CP)，而造成薄膜積垢現象發生(Gryta et al., 2001)。因此，在進入薄膜蒸餾之前，將水中或廢水中有機物去除，可以大幅降低薄膜蒸餾之薄膜積垢現象發生，並能夠獲得穩定操作通量及減少化學清洗頻率。近年來，Mozia et al., (2007)提出光觸媒結合薄膜蒸餾方式以處理低濃度有機廢水，但受限於光觸媒反應速率限制，無法處理高濃度有機廢水。

2.3 薄膜蒸餾分離氨氮技術

Hasanoglu 等(2010)以薄膜蒸餾針對氨氮分離進行理論與實際操作參數探討，如氨氮濃度、pH 值及掃流速率等對於氨氮分離之影響，結果顯示薄膜蒸餾對於氨氮有非常好之分離效果，但後續商業化過程中，如何提昇通量、設備小型化(提昇填充密度)及降低操作成本，如液鹼回用，均需有突破之處。由於薄膜蒸餾進行氨氮分離時，主要機制係添加液鹼使 pH 值提高，讓離子態氨氮形成分子態氨氮而通過薄膜，達到分離及濃縮效果，圖 3 顯示離子態氨氮和分子態氨氮的比例受 pH 和水溫的影響。當在高 pH 下，分子態的氨氮由液態中脫出，通過薄膜可利用酸或水將其吸收。用酸吸收形成硫酸銨、氯化銨或磷酸銨等；用水吸收則成氨水(圖 4)。

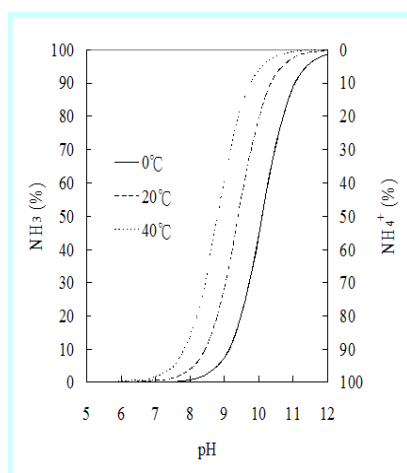


圖 3 不同 pH 下的氨氮型態

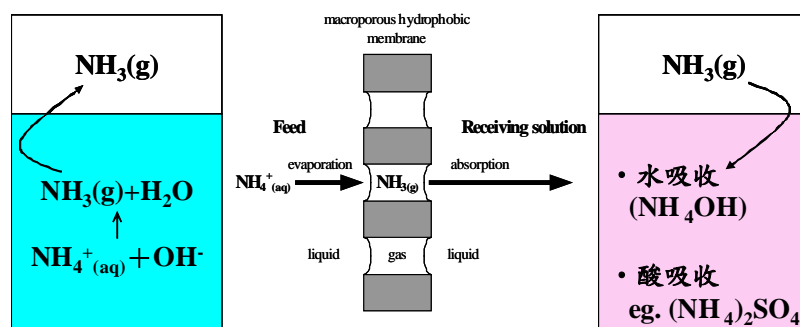


圖 4 薄膜蒸餾氨氮分離/濃縮機制示意圖

三、研究方法及步驟

3.1 研究方法

3.1.1. 研究設備

1. 直接接觸式薄膜蒸餾(DCMD)：本研究使用DCMD模組配合PP及PTFE兩種不同材質的中空纖維模組，分別以 H_2SO_4 及 H_2O 兩種液體為 NH_3 的吸收劑，進行適用性的評估，設備組裝主

要分為MD模組、進水端、吸收端三個部分。進水端的廢水及吸收端的吸收液，皆在氣密瓶中以蠕動式泵循環打入MD模組，進水端的煉焦廢水走中空纖維膜的外側，吸收端的吸收液走中空纖維膜的內側，進水端及吸收端的水流逆向，定時取進水端的廢水及吸收端的吸收液，分析其 $\text{NH}_4\text{OH-N}$ 的濃度和pH的變化。

聚丙烯(PP)中空纖維膜規格如下，孔徑：0.1~0.3 μm ；膜厚：0.045 mm；外徑：0.41 mm；纖維數：990根；膜表面積：0.64 m^2 。聚四氟乙烯(PTFE)中空纖維膜規格，孔徑：0.2~0.25 μm ；膜厚：0.6 mm；外徑：2.2 mm；孔隙率：50~53%；膜表面積：0.152 m^2 。

2. 真空式薄膜蒸餾(VMD)：將煉焦廢水經DCMD以 H_2SO_4 吸收所產生高濃度的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，再以工研院改良的VMD進行氨分離，以冰水吸收產生氨水。此改良式的VMD係在產生蒸氣的進水端以非接觸薄膜之MD技術，取代目前進水端直接接觸薄膜之MD技術，改善MD系統之薄膜壽命與膜積垢的問題，適合水質複雜度與濃度高(例如：酸、鹼、離子種類或有機物...等)、易導致薄膜損害或結(積)垢的廢水，正適合用於高濃度氨氮之分離及濃縮。圖5為改良型VMD示意圖，其MD膜以懸掛的方式，不與進料水槽的水樣接觸，但水樣因pH調高至11~12時，產生的 NH_3 氣體，可以透過模組，與中空纖維膜組內側的水流接觸，利用溫度差和蒸氣壓差，而溶入水中，形成氨水。

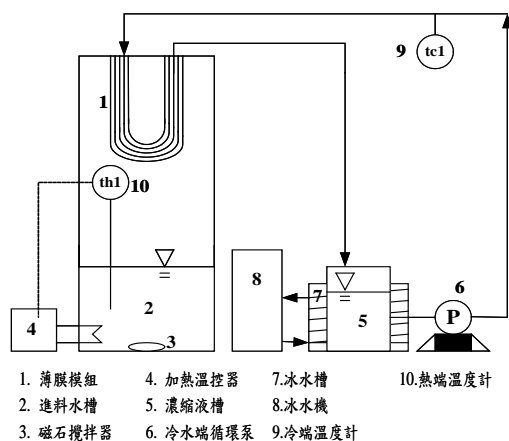


圖5 改良型VMD 示意圖

3.1.2. 氨氮分析方法

氨氮分析方法是以HACH HQ 40d multi meter外接銨離子電極，IntelliCAL™ ISENH4181 Ammonium Ion Selective Electrode，配合氨氮標準溶液校正，進行氨氮測量。

3.2 研究評估步驟及項目

本研究主要對煉焦廢水氨氮分離及氨水回收之可行性進行評估，其流程步驟與實驗評估項目如圖6所示。

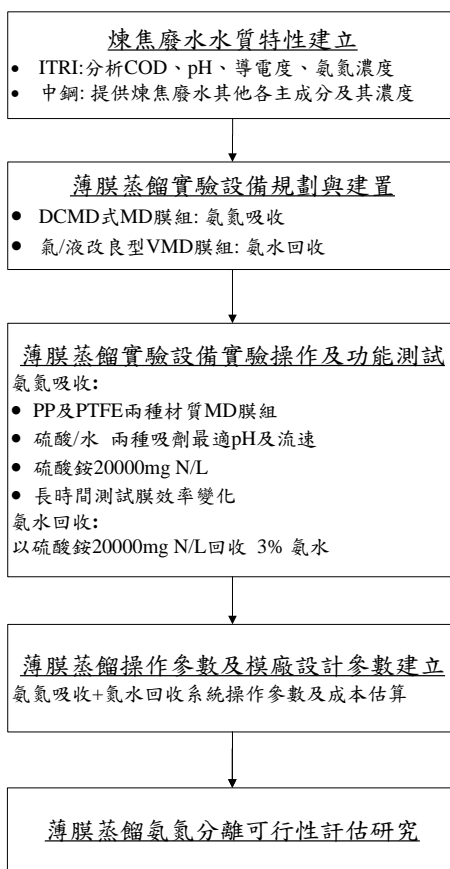


圖 6 薄膜蒸餾氨氮分離可行性評估研究步驟及項目

四、結果與討論

4.1 煉焦廢水水質

表 3 為本研究執行期間，各試驗之煉焦廢水水質分析結果， $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均值 648 mg/L，COD 平均值 5211 mg/L，pH 值介於 5.5~8.2 間，導電度平均值 6495 $\mu\text{s/cm}$ 。

表 3 研究執行期間煉焦廢水水質

Trial	COD (mg/L)	pH	$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)	EC ($\mu\text{s/cm}$)
1	4980	8.16	350	4970
2	6124	5.78	625	6140
3	5063	7.65	740	7280
4	4280	5.54	645	6310
5	5105	6.35	746	7340
6	5716	6.13	780	6930
平均值	5211	5.5~8.2	648	6495

4.2 MD 模組適用性評估

4.2.1 PP 中空纖維膜測試

將 2000 mL 的煉焦廢水，置入進水端的氣密循環瓶中，以 45% 的液鹼將煉焦廢水的 pH 值調到 10.7，吸收端則置入 500 mL，0.1 M 的 H_2SO_4 。在室溫下進行了兩批次的試驗，其操作 6 小時內進水端和吸收端 NH_4OH-N 隨時間的變化如圖 7，兩批次的試驗進水端的 NH_4OH-N 起始濃度在 ~550 mg/L，在試驗操作至 1.5 小時，吸收端的 NH_4OH-N 濃度達到最高(1850 mg/L)，進水端的 NH_4OH-N 濃度降至最低，之後吸收端的 NH_4OH-N 不增反降，而進水端的 NH_4OH-N 反而回升。圖 8 為操作 6 小時期間，進水端及吸收端 pH 的變化， H_2SO_4 的起始 pH 值小於 1，在氨氮氣體通過薄膜， H_2SO_4 將其吸收，吸收液的 pH 值會微緩的上升，但由圖 8 明顯看出，在操作 1 小時後，吸收端的 pH 突升到 8 左右，之後維持在 8.5~9，而進水端維持在 9.6~9.8，兩端的 NH_4OH-N 濃度也維持沒有太大變化。操作第 4 小時在吸收端再加入 H_2SO_4 ，進水端及吸收端的 pH 值皆因此而驟降，此結果透露出此 PP 纖維膜已不僅可過氨氮氣體，液態的廢水及吸收液也可通過，顯示此 PP 膜的物性，不適合用此於 MD 分離氨氮的操作。

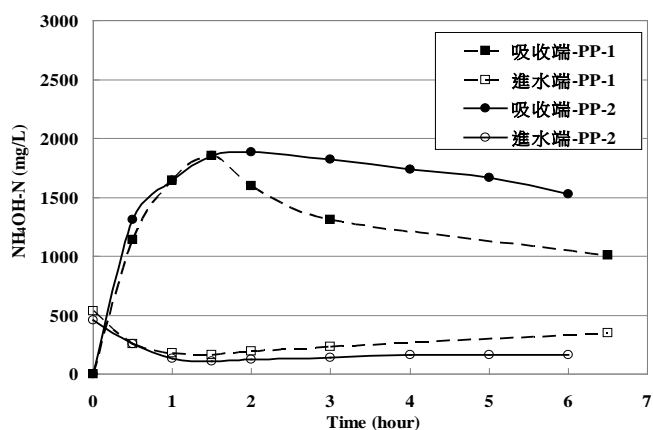


圖 7 以 PP 膜 MD 模組分離氨氮之氨氮濃度變化

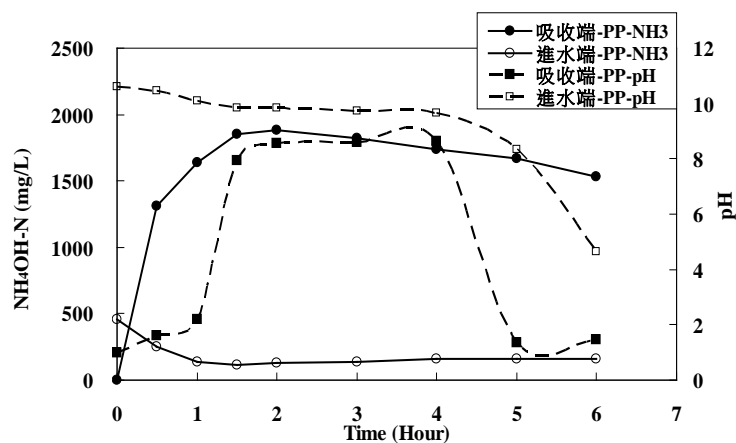


圖 8 PP 膜 MD 模組氨氮濃度及 pH 變化

4.2.2 PTFE 中空纖維膜測試

於 PTFE 中空纖維膜 MD 模組中，將 2000 mL 的煉焦廢水置入進水端的氣密循環瓶中，並以 45% 的液鹼將煉焦廢水的 pH 值調到 10.6，進流流量為 590 mL/min，吸收端則置入 500 mL、0.1 M 的 H_2SO_4 ，進流流量為 250 mL/min。在室溫下操作 7 小時，進水端和吸收端 NH_4OH-N 濃度隨時間的變化如圖 9，進水端 NH_4OH-N 起始濃度 600 mg/L 左右，經過 3 小時進水端的 NH_4OH-N 濃度已低於 300 mg/L，持續操作至 7 小時，進水端 NH_4OH-N 濃度降 85 mg/L，去除率達 85%，吸收端的 NH_4OH-N 濃度達 1900 mg/L，計算其 NH_4OH-N 通過此 PTFE 膜被 H_2SO_4 吸收的通量達 1.25 g-N/m².hr。操作 7 小時，吸收端的 pH 值由小於 1 緩慢上升到 2，進水端的 pH 值維持在 10 以上，此結果與使用 PP 纖維膜為 MD 模組所遭遇 pH 快速變動的現象有極大的不同，顯示 PTFE 較 PP 適用於煉焦廢水氨氮分離的應用。

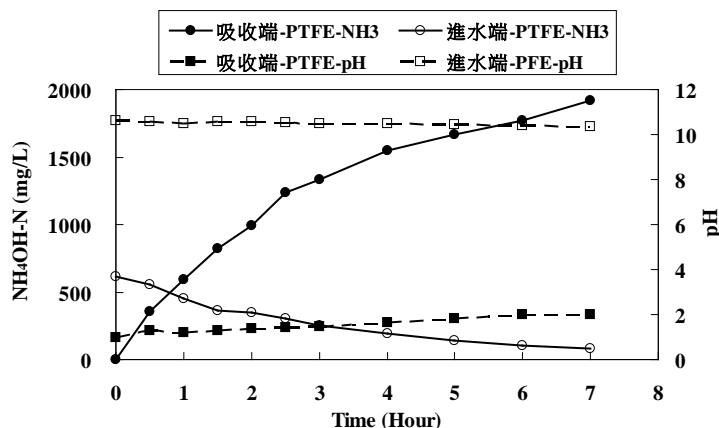


圖 9 PTFE 膜 MD 模組硫酸吸收氨氮濃度及 pH 變動

4.2.3 不同吸收劑測試

除了以 H_2SO_4 為氨氮吸收劑外，另以 PTFE MD 模組進行了以 H_2O 為吸收劑之適用性評估，取 2000 mL 的煉焦廢水，置入進水端的氣密瓶中，以 45% 的液鹼將煉焦廢水的 pH 值調到 11.6，進流流量為 900 mL/min，吸收端則置入 500 mL 的純水，流量為 830 mL/min，水溫 10°C 操作 7 小時，進水端和吸收端 $\text{NH}_4\text{OH-N}$ 隨時間的變化如圖 10，進水端 $\text{NH}_4\text{OH-N}$ 起始濃度 720 mg/L 左右，經過 4 小時吸收端的 $\text{NH}_4\text{OH-N}$ 濃度到達 600 mg/L 左右，此時進水端的 $\text{NH}_4\text{OH-N}$ 濃度也降至 600 mg/L 左右，持續操作至 23 小時，進水端及吸收端濃度無明顯改變。此外，在 4 小時之後已達一平衡穩定狀況，無法使煉焦廢水的氨氮低於 300 mg/L 以下；吸收端的 pH 值在操作 0.5 小時即由 7 快速升高到 10 以上。若以操作期間的前 2 小時計算，以水吸收氨氮通量之為 $0.81 \text{ g-N/m}^2\cdot\text{hr}$ ，遠低於以 H_2SO_4 為吸收劑的通量。

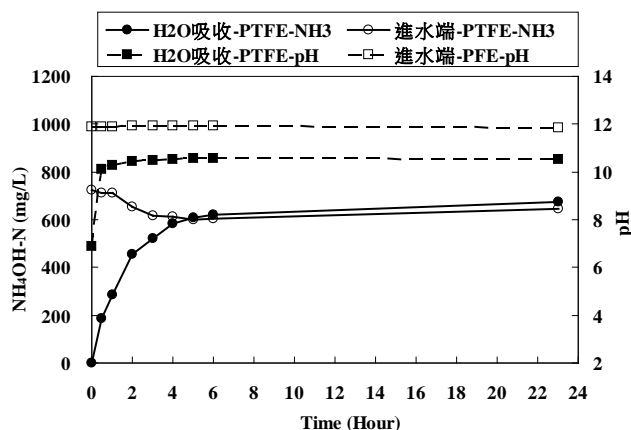


圖 10 PTFE 膜 MD 模組 H_2O 吸收氨氮濃度及 pH 變化

4.2.4 MD 模組測試通量

以 PP 及 PTFE 不同材質的中空纖維膜為 MD 模組，分別以 H_2SO_4 和 H_2O 為吸收劑進行適用性評估，三種不同組合用於煉焦廢水氨氮分離的通量比較如圖 11，結果顯示以 H_2O 為吸收劑的通量僅 $0.81 \text{ g-N/m}^2\cdot\text{hr}$ ，明顯低於 H_2SO_4 。以 H_2SO_4 為吸收劑時，雖 PP 及 PTFE 分別為 $1.43 \text{ g-N/m}^2\cdot\text{hr}$ 及 $1.25 \text{ g-N/m}^2\cdot\text{hr}$ 相近，但 PP 材質的物性較不適用以 MD 分離氨氮，故以 PTFE 膜配合 H_2SO_4 為

吸收劑最適用。

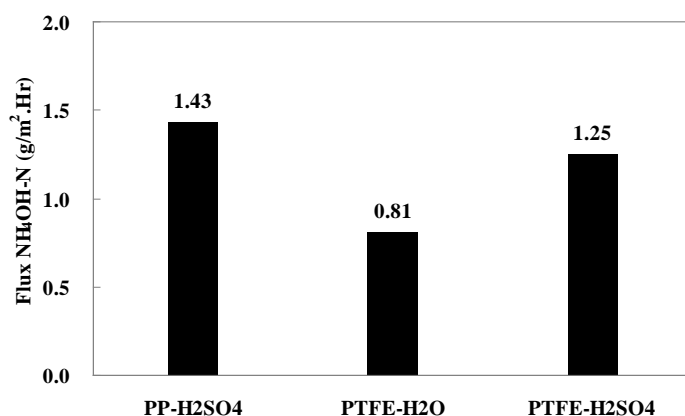


圖 11 MD 模組測試通量比較

4.3 MD 模組操作參數測試

在獲得材質及吸收劑之適用性評估結果後，以 PTFE 為 MD 模組配合 H₂SO₄ 為吸收劑，改變不同操作流量和煉焦廢水的 pH，探討不同操作參數對 MD 分離氨氮的影響，以期能獲得最適當的操作條件。

4.3.1 操作流量

以表 4 的操作條件，將同一批煉焦廢水，以 45% 的 NaOH 調整 pH 至~10.7，每批次的測試皆將煉焦廢水的進流泵維持 675 mL/min 的流量(轉速 200 rpm)，改變各操作批次的 H₂SO₄ 吸收液進流泵流量分別為 100、260、590、830 mL/min (轉速分別為 40、100、200、300 rpm)，其進入端及吸收端的氨氮濃度隨操作時間變化如圖 12，由圖可看出，不同的吸收劑的流量，其進水端氨氮皆可在操作 4 小時內，從約 600 mg-N/L 降至 300 mg/L 以下，圖 13 為吸收劑的流量與 MD 分離氨氮的通量關係圖，可看出在吸收劑的流量為 590 mL/min 時，有最大通量 1.7 g-N/m².hr，但在流量 260~830 mL/min 之間之通量變化不大。

表 4 不同吸收端流量之操作條件

操作參數	進水端	吸收端
成份	煉焦廢水	0.1 M H ₂ SO ₄
體積 (mL)	2000	500
起始 pH	10.7	< 1
操作流量 (mL/min)	675	100、260、590、830

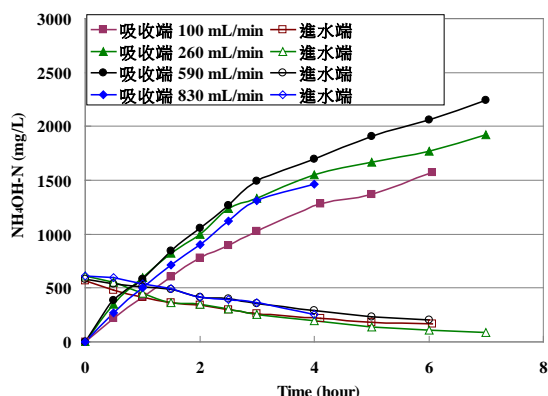


圖 12 不同吸收端流量其氨氮濃度之變化

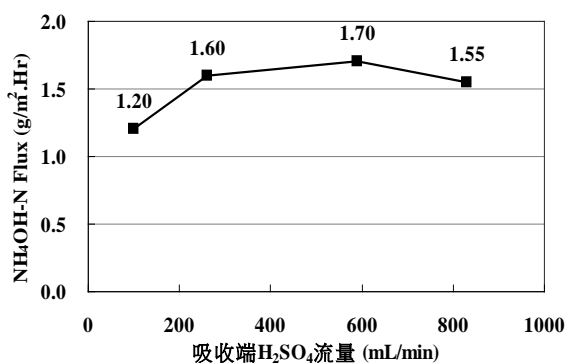


圖 13 吸收劑流量對 MD 分離氨氮通量之變化

4.3.2 操作 pH

將同一批煉焦廢水以表 5 的 pH 操作條件調整 pH 至 9.7、10.5、11.5 及 12.5，每批次的測試皆將煉焦廢水的流量及 H_2SO_4 吸收液的流量固定在 830 mL/min(轉速 300 rpm)，其進入端及吸收端的氨氮濃度隨操作時間變化如圖 14。由圖可看出，除 pH=9.7 的測試組外，其餘的 3 組測試，皆可在操作 6 小時內，使煉焦廢水的氨氮濃度由 700 mg-N/L 左右，降至 300 mg-N/L 以下，圖 15 為不同煉焦廢水 pH 與 MD 分離氨氮的通量關係圖，可看出最適 pH 達 11 以上，會有最佳的通量為 1.67 g-N/m².hr，但再將 pH 調高至 12 以上，其氨氮分離的通量並沒有明顯增加。

表 5 不同 pH 操作條件

操作參數	進水端	吸收端
成份	煉焦廢水	0.1 M H_2SO_4
體積	2000 mL	500 mL
起始 pH	9.7, 10.5, 11.5, 12.5	< 1
操作流量 (mL/min)	830	830

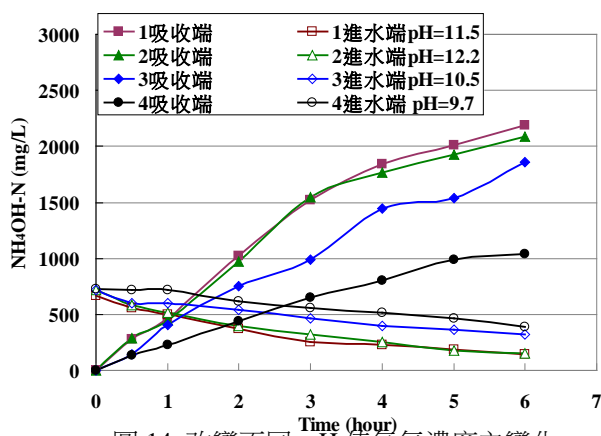


圖 14 改變不同 pH 值氨氮濃度之變化

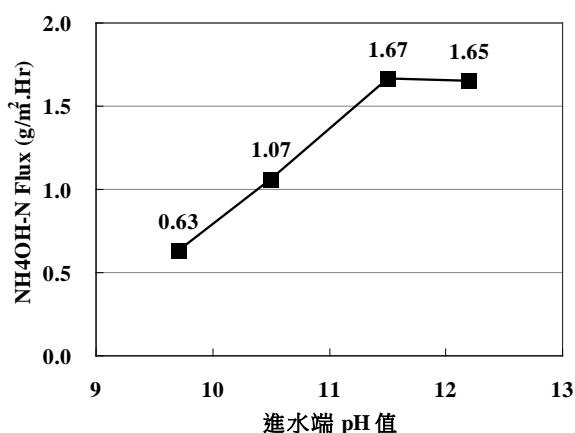


圖 15 不同 pH 值 MD 分離氨氮通量之變化

4.3.3 累積高濃度硫酸銨

目前國內對於處理工業廢水產生的硫酸銨-- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，其處理方式僅能當成工業廢棄物，委由代處理業清運，因此當 NH_3 經 MD 處理以 H_2SO_4 吸收成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，能達越高的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度，則產生的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液體積越少，清運處理費用也相對減少。再者，若將 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 進一步處理，回收 NH_3 成為氨水，可直接回用於工廠製程，當有越高濃度的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 則回收成氨水的效率越高。因此本實驗即以累積高濃度的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，用於回收氨水的測試，目標為回收 3% 的氨水用於中鋼公司的製程回收，而 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度至少需達 20000 mg-N/L 以上，才能回收 3% 的氨水。

為累積高濃度的硫酸銨，以本研究所使用的 PTFE MD 模組設備及最佳操作參數：進流端 pH=11~12，進流及吸收端流量皆為 830 mL/min，吸收端 H_2SO_4 之 pH 維持在 1~2，以每批次 2000 mL 的煉焦廢水進行連續操作，當進水端的煉焦廢水氨氮濃度低於 300 mg-N/L 時，即更換進水端的廢水，以進行另一批次的操作，但吸收端含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 H_2SO_4 溶液僅用 H_2SO_4 將 pH 調整維持在 1~2 之間，使每批次的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的濃度逐漸累積增高，圖 16 為經過 22 個批次，總操作時數約 66 小時， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度累積的形況，可達 25000 mg-N/L (體積 500 mL)，由圖可看出 66 小時操作之後其濃度仍可持續上升，若不是考慮回收氨氮，可持續操作達最高的飽和濃度，減少廢棄 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的體積。

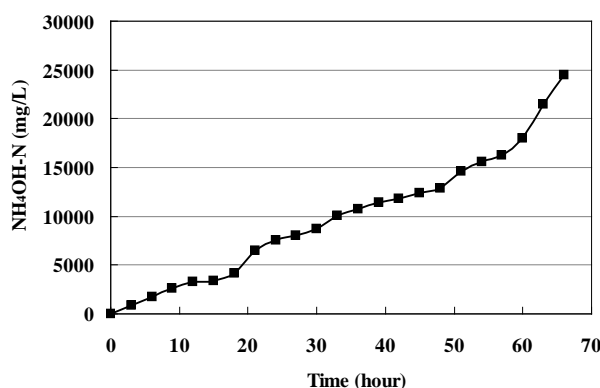


圖 16 硫酸銨濃度累積操作上升情形

4.4 氨水回收測試

本試驗以改良型 VMD 進行高濃度 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 之氨氮分離及氨水回收，首先於進料水槽中加入 2000 mL、經 DCMD 以 H_2SO_4 吸收所產生 ≥ 20000 mg-N/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，並以 NaOH 將其 pH 調至 11.8，水溫控制在 40℃。濃縮液槽置入 500 mL 的去離子水，以冰水機將濃縮液溫度維持在 3℃ 以循環泵將去離子水，打入 MD 膜內側循環流動，吸收穿過 MD 膜的 NH_3 ，產生氨水。試驗結果如圖 17，經過 7 小時，氨水的濃度達 30000 mg-N/L，和進水端達到平衡，最高濃縮濃度約為 35000 mg-N/L。在前 7 小時的 NH_3 的通量約為 20 g-N/m².Hr

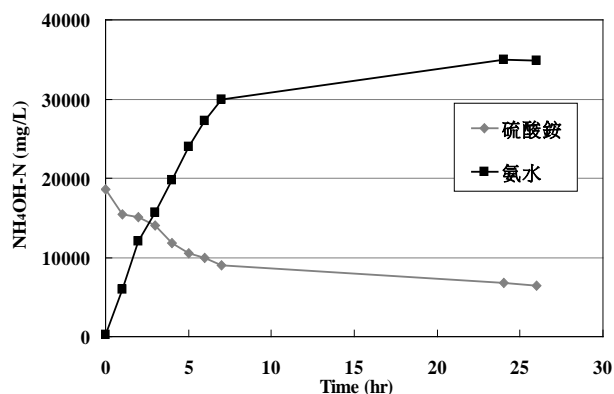


圖 17 改良型 VMD 將硫酸銨回收成氨水結果

4.5 長期測試 PTFE MD 膜通量變化

為了解 PTFE DCMD 模組在分離煉焦廢水氨氮時之膜通量變化情形，在操作約 200 小時及 600 小時之後，比較氨氮通過 MD 膜的通量，並在 600 小時操作之後，以濃度約 1 N 的硫酸清洗 PTFE 膜外側，約 15~20 分鐘，通量變化如圖 18，初始通量為 1.67 g-N/m².hr，經約 200 小時操作，通量降為 1.34 g-N/m².hr，約 600 小時操作之後，通量再降至 1.03 g-N/m².hr，經過簡單的硫酸酸洗後，微微提升至 1.08 g-N/m².hr，若將初始通量當成 100%，經 200 小時及 600 小時操作，其通量效率分別下降為 80.3% 及 61.6%，清洗後略回升至 64.7%。

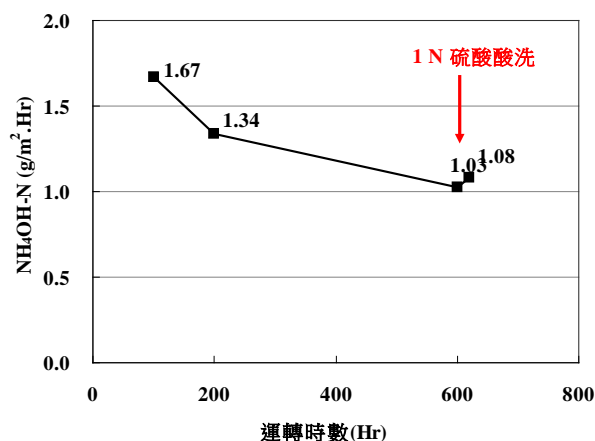


圖 18 累計操作時間對氨氮通量變化情形

4.6 MD 處理程序操作成本估算

本 MD 程序的操作主要成本為藥品費，來自以液鹼調整 pH 和以硫酸為氨氮吸收劑，表 6 為依據可行性評估實驗結果之操作加藥量，去推算每 m³煉焦廢水的加藥量，並估算其藥品費，第一階段的藥品費約為 35 元/m³，第二階段藥品費約 14 元/m³，整個流程約 49 元的藥品費。

表 6 煉焦廢水氨氮 MD 分離回收處理操作成本

項目	實驗結果		推算		成本(元/m ³)
第一階段硫酸吸收	每公升煉焦廢水加藥		每 m ³ 煉焦廢水	20 公升吸收液	45%液鹼 4.5 元/kg
	NaOH 45% 加藥 (mL)	濃硫酸吸收液 (mL)	NaOH 45% 加藥 (L)	濃硫酸加量 (mL)	50% 硫酸 2.8 元/kg
	5	0.77	5	785	35
第二階段氨水回收	每公升硫酸氨廢水		20 公升硫酸氨		成本(元/m ³)
	NaOH 加藥 (mL)	冰水吸收	NaOH 加藥 (L)	5 公升冰水吸收液	45%液鹼 4.5 元/kg
	110	無加藥	2.2	無加藥	14

五、結論

1. 中鋼煉焦廢水含氨氮濃度500~800 mg-N/L，此濃度應以酸為吸收劑。PTFE膜較PP膜適用於DCMD分離煉焦廢水氨氮。以PTFE MD模組配合H₂SO₄為氨氮的吸收劑，可分離煉焦廢水氨氮，並達到將氨氮濃度處理至300 mg-N/L以下之目標。
2. 以PTFE為MD模組，配合H₂SO₄為氨氮的吸收劑，在煉焦廢水pH值10.5~11.5時，可獲得最大吸收通量，約為1.67 mg-N/m².hr。
3. 吸收劑的操作流量為590 mL/min時，有最大氨吸收通量1.7 g-N/m².hr，但在流量260~830 mL/min之間，吸收劑的流量對通量影響不明顯。
4. 本研究所使用的 PTFE材質之DCMD模組，在經過200小時左右的運轉，其氨氮通量下降約20%，到600小時，下降約38%，經過簡單的硫酸酸洗後，通量略回升至64.7%。
5. 以DCMD分離氨氮產生硫酸銨，當硫酸銨的濃度達20000 mg-N/L以上時，再以工研院改良VMD，將氨氮分離，用冰水吸收可產生3%氨水。
6. 針對本煉焦廢水氨氮的處理，建議採用二階段的處理方式，第一階段先以DCMD配合硫酸吸收產生高濃度硫酸銨，再以VMD配合冰水，將高濃度硫酸銨進行氨氮分離，製成約3%氨水回收使用，第一階段處理加藥成本約35元/m³，第二階段氨水回收加藥成本約14元，每噸廢水至少可回收5公升3%的氨水。

參考文獻

1. 黃盟舜、鐘琍菁、劉柏逸，薄膜蒸餾技術於水處理中的應用，自來水會刊，第 30 卷第 4 期，63-71 頁，2011
2. Andersson, S.I., Kjellander, N., Rodesjo, B., Design and field test of a new membrane distillation desalination process, Desalination, 56, 345-354 (1985).

3. Banat F.A., Simon J., Desalination by membrane distillation: a parametric study, Separation Science and Technology, 33, 201-226 (1998).
4. Feng C., Khulbe K. C., Matsuura T., Gopal R., Kaur S., Ramakrishna S., Khayet M., Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane, J. of Membrane Science, 311, 1-6 (2008).
5. Gryta, M., Karakulski, K., Morawski A.W, Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD. Water Research. 35(15), pp 3665–3669, 2001
6. Gryta M., Tomaszewska M., Karakulski K., Wastewater treatment by membrane distillation, Desalination, 198, 67-73 (2006).
7. Hasano•lu A., Romero J., Pérez B., Plaza A., Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors: Experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration. Chemical Engineering Journal 160 (2) pp530–537, 2010.
8. Lawson K. W., Lloyd D. R., Membrane distillation. Journal of Membrane Science. 124(1), pp 1–25, 1997.
9. Mozia S., Toyoda M., Tsumura T., Inagaki M., Morawski A.W., Comparison of effectiveness of methylene blue decomposition using pristine and carbon-coated TiO₂ in a photocatalytic membrane reactor., Desalination, 212 (1-3), pp. 141-151, 2007.
10. Mohamed Khayet, Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. Advances in Colloid and Interface Science. 164 (1–2), pp56–88, 2011.
11. Schneider K., Holz W., Wollbeck R., Membranes and modules for transmembrane distillation, J. Mem. Sci., 39, 25–42 (1988).
12. Sirkar K.K., Ho W., Membrane Handbook, van Nostrand Reinhold, New York, 899–904 (1992).