

廢(污)水處理類

工業廢水高濃度氨氮之處理與回收

莊順興*、陳盈蓁**、林智雄**、鄭明瑜***

摘 要

我國現行放流水標準對於工業廢水之氨氮排放係採行業別管制，管制行業主要為晶圓製造及半導體製造業、光電材料及元件製造業等高科技產業。而高濃度氨氮廢水主要係來自氨水、顯影劑 TMAH、蝕刻液氟化銨和去光阻劑 MEA 等，另有一部分為氨氮洗滌液。高濃度氨氮廢水因其具生物毒害特性，不利於直接進行生物處理。本文乃就氨氮之化學特性及處理與回收技術加以介紹，建議氨氮廢水之處理對策，應依濃度高低不同加以思考，高濃度氨氮廢水應考量其回收循環利用之機會，可回收成氨水、硫酸銨及磷酸銨鎂等。低濃度氨氮廢水即可經由處理達到無害化，以氨氣排放。透過高低濃度氨氮廢水處理技術之整合，以達成資源最佳化之全面解決對策。

【關鍵字】工業廢水、氨氮、回收、薄膜蒸餾、氣提

* 朝陽科技大學環境工程與管理系	教授
** 朝陽科技大學環境工程與管理系	碩士班研究生
*** 朝陽科技大學環境工程與管理系	碩士

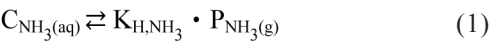
一、高濃度氨氮廢水來源

工業廢水種類多，各類廢水之水質成分因產業製作之不同而有極大之差異。我國現行放流水標準對於工業廢水之氨氮排放採行業別管制，對於晶圓製造及半導體製造業、光電材料及元件製造業、科學工業園區污水下水道系統、石油化學業、石油化學專業區污水下水道系統等行業別及系統，進行排放水氨氮管制，管制標準為 20~30 mg/L NH₃-N。於高科技產業製程中，廢水主要之氨氮來自氨水、顯影劑 TMAH、蝕刻液氟化銨和去光阻劑 MEA，另有部分為氨氮洗滌液，其濃度約為 0.2~2%(約為 2,000~20,000mg/L)。而高濃度氨氮廢水因其具生物毒害特性，不利於直接進行生物處理。本文乃以物理化學處理高濃度氨氮廢水為標的，就其特性加以評析，提供相關產業界參考。

二、氨氮廢水處理之化學反應

2.1 相轉換

氨屬於易溶解於水之氣體，其溶解度在 50~10℃ 之條件下約於 250~700g/kg water，與其他氣體相同，溫度升高時，飽和溶解度降低。典型氨水(NH₃ · H₂O)之分子量為 35.04g/mol，外觀為無色具刺鼻腥味液體，市售氨水其密度為 0.91g/cm³(25%) 或 0.88g/cm³(32%)。氨之氣相液相轉換如式(1)所示，其亨利常數(Henry's Law Constant)為 62M/atm(25℃)，顯見其在常溫下極易溶於水中，如表 1 所示。氨溶解度受溫度影響明顯，藉由溫度之改變可大幅變化氨在水相及氣相之比例，氨氮溶解度與溫度關係如圖 1 所示。



C：氣體在溶液中的溶解度，常用體積莫耳濃度(C_M)表示；
P：氣體壓力，若為混合氣體，則為該氣體的分壓；
K：兩者之間的比例常數，稱為亨利定律常數。

表 1 NH₃ 之亨利常數

化合物	分子式	K _H (M/atm)	Hg (atm/M)	溫度 (°C)
氨(ammonia)	NH ₃	62	0.016	25

註：不考慮化合物於水中之酸鹼反應

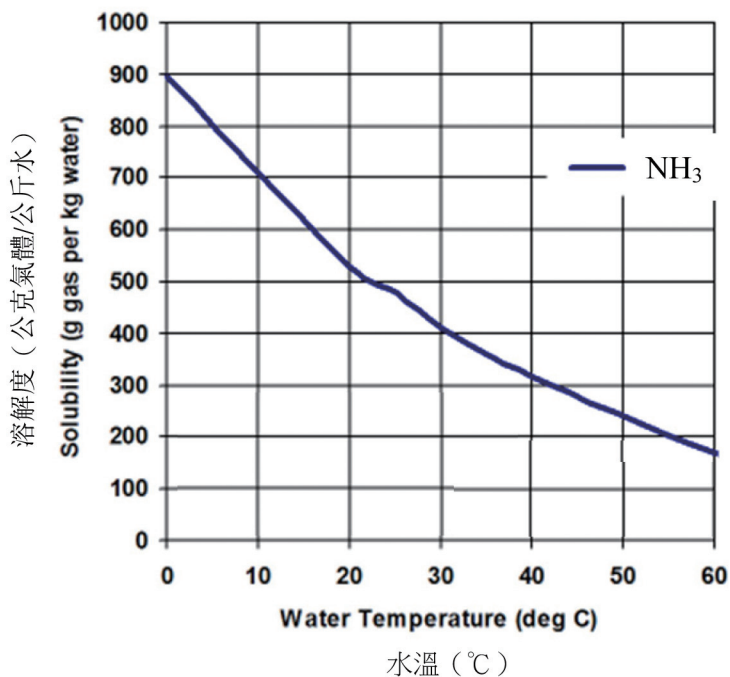
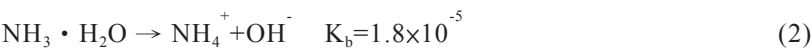


圖 1 氨氮溶解度與溫度關係圖

2.2 解離作用

氨易溶於水中，形成氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_{3(\text{aq})}$)，氨水溶液會發生微弱水解，解離常數 $K_b=1.8 \times 10^{-5}$ ，生成銨離子及氫氧離子，具弱鹼性。如式 2 所式。1M 濃度氨水之 pH 值約為 11.63。



氨水溶液中 $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ 與 NH_4^+ 之分配比例受溶液 pH 值影響明顯，如圖 2 所示。在中性環境條件下($\text{pH}=7.3$) $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ 所佔比例僅為 1%，大部分為 NH_4^+ (銨離子)型態存在；而在 pH 為 11.63 之條件下， NH_4^+ 所佔比例約占 0.42%，大部分均以 $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ 型態存在。顯見 pH 之控制為氨採氣相去除或液相去除之重要因素。

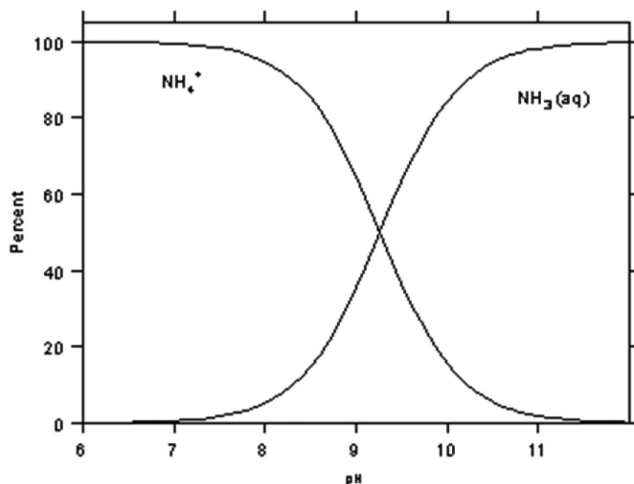


圖 2 氨水溶液中 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 與 NH_4^+ 之分配圖

2.3 吸收作用

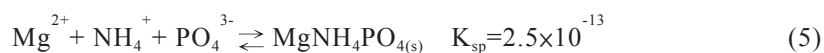
氨具弱鹼特性，與酸性液體接觸將產出酸鹼中和反應，氨氣被酸液吸收形成穩定溶液。以硫酸做為吸收液，反應形成硫酸銨，其反應式如下：



硫酸銨溶解度約為 75.4g/100g water (at 20°C)，硫酸銨溶液經結晶、離心分離並乾燥後可得白色粉末顆粒之成品。若以硝酸為吸收液，反應形成硝酸銨，均為可被再利用之有價物質。

2.4 沉澱/結晶作用

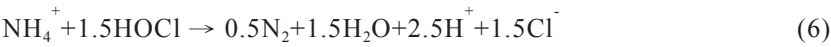
水中之銨離子能與其他成分反應形成可沉澱/結晶之固體物，典型之反應為銨離子與鎂離子及磷酸根離子共同反應形成磷酸銨鎂(Magnisum Ammonium Phosphate, MAP)固體結晶物，其反應式如下：



磷酸銨鎂化合物之分子式顯示磷酸根、銨離子及鎂離子之理論莫耳比 1：1：1，即是 3 項反應物莫耳濃度均達 6.3×10^{-5} M 時，即可達到沉澱條件。而將環境條件控制於界穩定區(meta-stable)時，可形成磷酸銨鎂結晶顆粒產物。沉澱/結晶反應 pH 值應控制於鹼性條件為佳，並視需要添加鎂離子，方能有效達成沉澱/結晶目的。

2.5 氧化作用

氨在水中其氮之氧化態為 -3，屬最低之還原狀態，透過氧化劑之添加，進行氧化還原作用，形成氧化態較高之化合物。NaOCl 為常見使用於氨氧化之氧化劑，其反應將形成氯胺(NH₂Cl、NHCl₂、NCl₃)，亦稱為折點加氯法(breakpoint chlorination)，在過量添加下可將銨氧化成 N₂，達成氧化去除之目的，反應式如下：



此外，透過微生物於好氧下之反應可將銨氧化成亞硝酸根及硝酸根離子，稱為硝化作用(Nitrification)，如式 7 所示；亦可藉由缺氧條件下微生物將亞硝酸根及硝酸根還原成氮氣，稱為脫硝作用(Denitrification)，如式 8 所示，亦為常見之氨氧化作用。另亦可於厭氧條件下以 NH₄⁺ 為電子供給者，以 NO₂⁻ 為電子接受者，進行厭氧銨氧化(anaerobic ammonium oxidation)作用，產生 N₂，如式 9 所示：

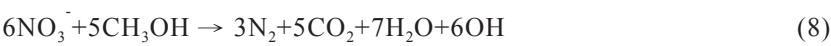


表 2 在水體環境中主要的氮化合物型態

氮化合物	分子式	氧化態
氨 (ammonia)	NH ₃	-3
銨離子 (ammonium ion)	NH ₄ ⁺	-3
氮氣 (Nitrogen gas)	N ₂	0
亞硝酸根離子 (Nitrite ion)	NO ₂ ⁻	+3
硝酸根離子 (Nitrate ion)	NO ₃ ⁻	+5

2.6 離子交換法

水中之銨離子呈陽離子形態存在，透過陽離子交換樹脂之使用，可將銨離子交換至樹脂上，達到分離濃縮之目的。常用之陽離子樹脂為 Na^+ 型樹脂，後續樹脂再生所生成之濃縮銨液仍須進一步處理。離子交換之反應式如下：



2.7 薄膜分離法

其他去除水中氨或銨離子之方法，包括有電透析法、選擇性薄膜法、RO 薄膜法等，均藉由薄膜之分離特性對氨或銨離子加以去除、氨或銨離子之化學型態並未改變，亦達到分離濃縮之效果，後續濃縮氨或銨離子液體仍需進一步處理。

三、氨氮廢水之處理與回收

氨氮廢水排放將造成水體耗氧與生態傷害。從環境保護觀點來看，氨氮廢水必須加以處理至一定濃度下方能排放；從資源循環利用之角度而言，高濃度氨氮廢水應考量其回收再利用機會，提高價值並減少資源廢棄。氨氮廢水處理及回收技術應用整理如圖 3 所示。

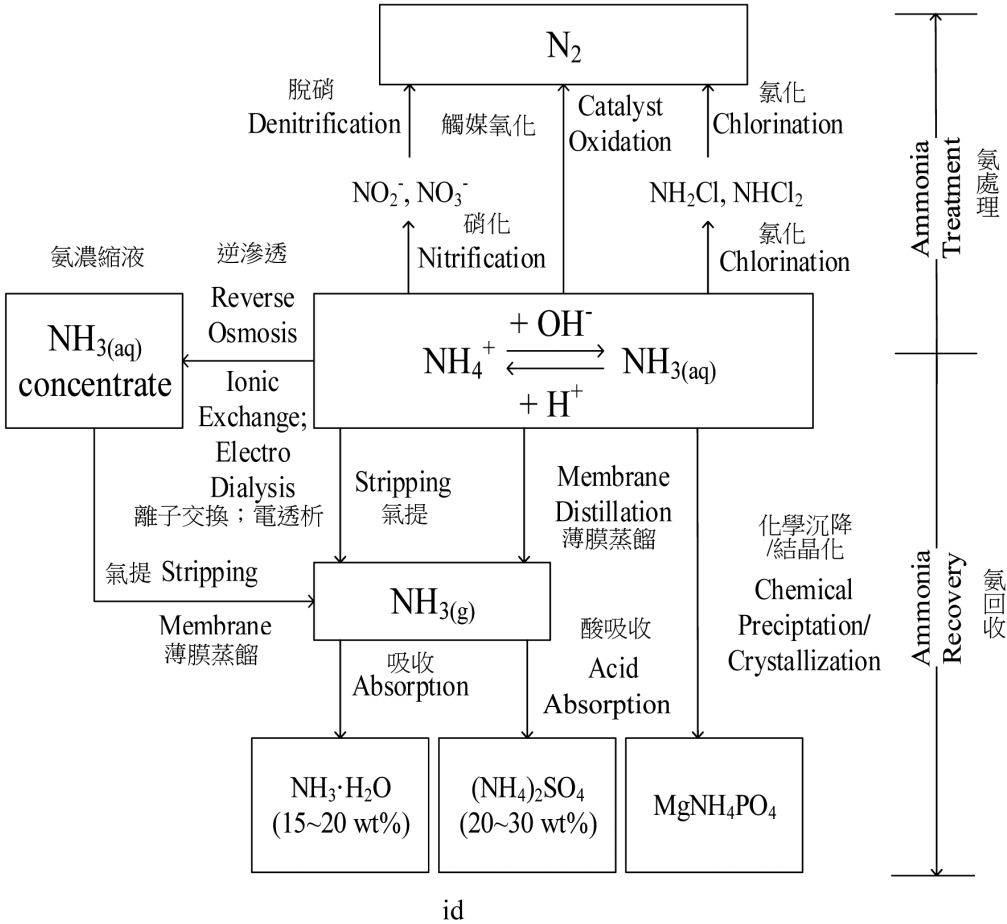


圖 3 氨氮廢水之處理及回收技術應用圖

3.1 低濃度(低於 0.1%)氨氮廢水處理

1. 氨氮之氧化處理

氨在液相中型態並不複雜，考量以氣態方式處理時，則需調高 pH 值，促使 $\text{NH}_{3(g)}$ 型態釋出，達到處理之目的；若考量水相分離 NH_4^+ 時，則控制 pH 值於中性條件下，可達分離效果。此外，溫度亦為關鍵之影響因子，提高溫度，有助於 $\text{NH}_{3(g)}$ 之逸出與反應。

考量氨氮之處理，其可藉由氯氧化、觸媒氧化、濕式氧化及生物氧化等方式，將氨氧化成氮氣(N_2)，最終反應產物為氮氣排入大氣中，不會造成環境傷害。

2. 銨離子之濃縮

在中性或弱酸性條件下，銨離子(NH_4^+)型態為主要成分，藉由逆滲透(Reverse Osmosis, RO)膜、離子交換(Ionic Exchange)樹脂或電透析(Electro-Dialysis)等方式操作，可將廢水中低濃度之氨氮濃縮，濃縮後之分離液則可進一步進入回收程序。

3.2 高濃度(0.5~2.5%)氨氮廢水回收

從循環利用之角度而言，高濃度氨氮廢水應被回收成有價物質再度回到製程中再利用，其中常見之回收技術包括氣提法(Stripping)、薄膜蒸餾法(Membrane Distillation)、化學吸收(Chemical Absorption)、化學沉澱/結晶法(Chemical precipitation / Crystallization)等，各技術應用說明如下：

1. 氣提法(Stripping)回收

氣提法為一成熟技術，藉惰性氣體、空氣或蒸氣通入液體中，將液相中之揮發性或逸散性氣體吹出，達到去除或分離之目的。對氨之去除而言，液體應控制 pH 值達 10.5 以上，並提高反應之溫度，採蒸氣氣提(汽提, Steam Stripping)之分離效率較空氣氣提效率高。

氣提技術之角色可視為氨回收之首要步驟，技術重點在與氣液接觸塔設計，如填料塔、板式塔、旋轉填充床等設計，如圖 4 所示。以能提供充分之接觸表面積，減少壓力損失及流狀均勻為關鍵要點。

經氣提後之 $\text{NH}_3(\text{g})$ ，考量以水為吸收液，可形成氨($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)；考量以硫酸液為吸收液，則可形成硫酸銨($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$)溶液。在回收再利用之用途上，氨水需濃縮至濃度 20% 以上，以提升效益，硫酸銨則經乾燥結晶後，以粉末狀回收為主。氣提法於較高 pH 值環境下氨之去除率較佳，當 pH 控制 9.5 時，氨氮去除率約 80% 以上，故一般操作上，將 pH 值調升至 10.8~11.5。

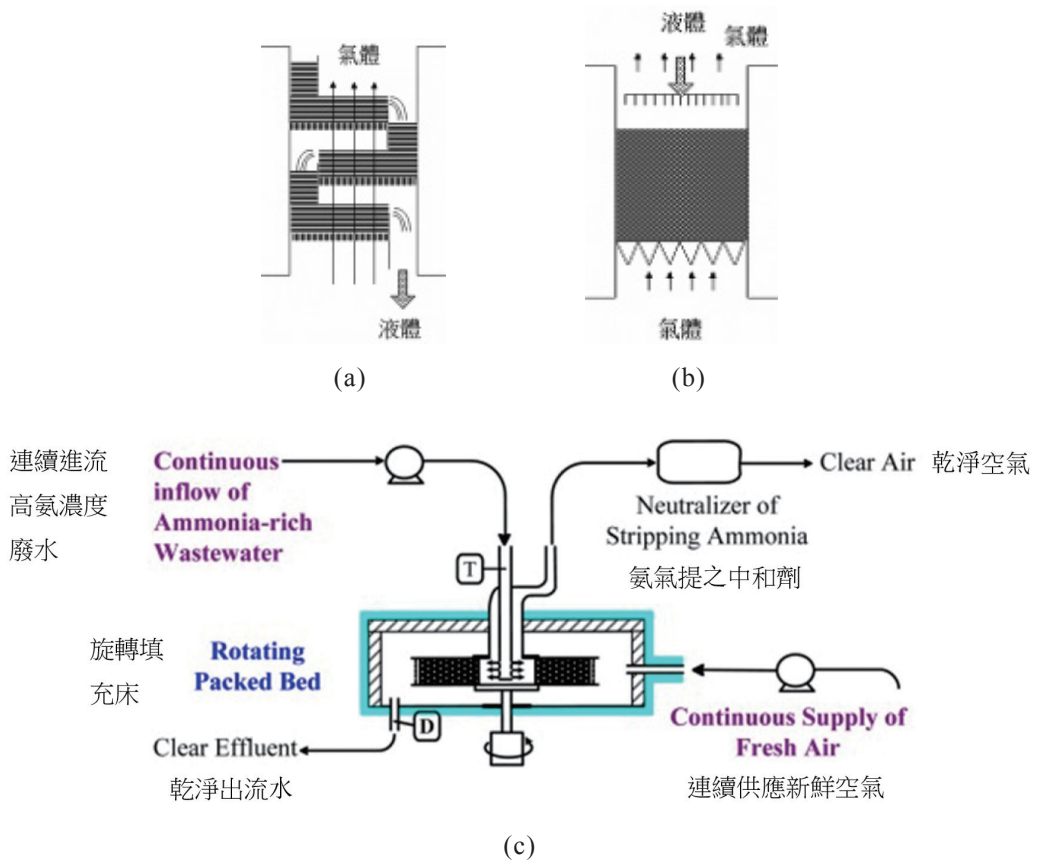


圖 4 氣提技術氣液接觸塔之種類

(a) 板式塔、(b) 填料塔、(c) 旋轉填充床

2. 薄膜蒸餾法(Membrane Distillation, MD)回收

薄膜蒸餾法(MD)為傳統化工分離單元所使用之技術，其特色在於藉由多孔性薄膜為介質，使液相中被蒸發逸散出之氣體透過薄膜孔洞傳輸到他側，達到氣體分離之目的，兩側溫度及蒸氣壓差為反應之趨動力。MD 技術依反應器操作特性，可分為直接接觸式、氣隔式、氣體掃掠式及真空式等類別，技術形式如圖 5 所示。

就氨之去除而言，疏水性多孔薄膜效能為主要關鍵，能提供較大接觸面積的中空纖維為近年受關注重點。與氣提法相同，進流之氨氮廢水必須調整 pH 值至 10.5 以上，以利 $\text{NH}_{3(g)}$ 之逸散進入薄膜孔洞中，硫酸溶液為常見之吸收液，反應後形成硫酸銨溶液，濃度可達 25~30wt%，經乾燥分離後，可進入回收體系。

就 MD 技術之應用而言，如何降低薄膜積垢(fouling)現象之發生為後續發展之重點，與氣提法比較，MD 法藉由薄膜提供了更多的接觸面積，氣體能更有效率的傳輸到吸收液。對於薄膜抗垢之作法，目前常見研究為於薄膜表面塗層(coating)抗垢成分或於薄膜材料中添加入抗垢成分，如氧化鋅及銀等，另增加現場洗淨(CIP)亦為思考方向。

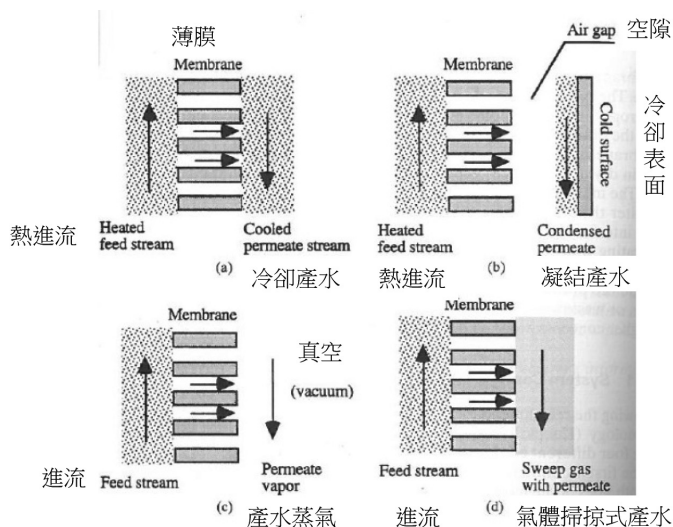


圖 5 薄膜蒸餾法技術反應器種類

(a) 直接接觸式、(b) 氣隔式、(c) 真空式、(d) 氣體掃掠式

3. 磷酸銨鎂沉澱/結晶法回收

磷酸銨鎂(MPA)為微溶性物質，在低濃度下於適當莫耳比以及 pH 值條件即能形成沉澱物，達到銨去除之目的，但藉由沉澱產生之污泥體積量大，濃度並不高，對後續回收並不恰當。

若將溶液條件控制於界穩定區狀態，則有利於 MAP 結晶之產生，結晶產物具高純度低含水率之特性，極具回收價值。此技術已被成熟應用，技術關鍵在於溶液中鎂離子、銨離子及磷酸根莫耳比與溶液 pH 值之控制，避免過飽和形成沉澱物，在適當之操作技術下，可達結晶回收之目的。以磷酸銨鎂結晶法進行回收時，其結晶率可達 75~85%。

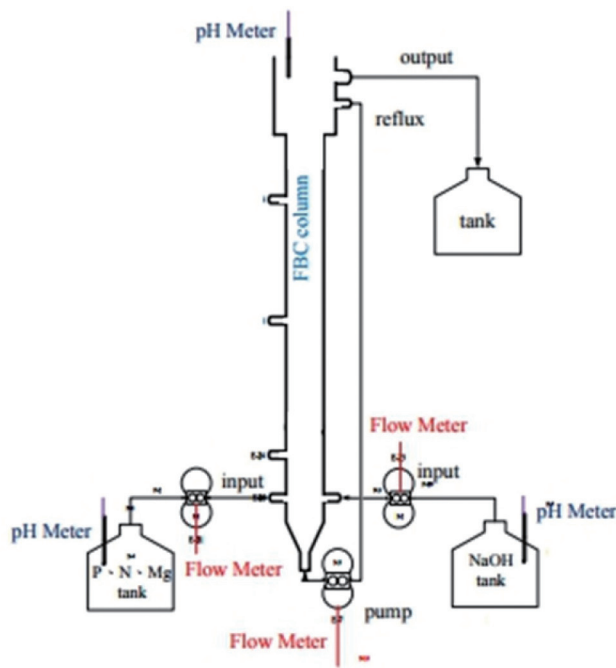


圖 6 磷酸銨鎂結晶法回收流程示意圖

四、結論與建議

氨氮廢水排入水體環境，將加速造成河川之耗氧、缺氧，濃度高時，對水生生物有嚴重影響，破壞水環境生態，故應經適當處理後，方能排入環境中。對於氨氮廢水之處理對策，應依其濃度高低不同加以思考，高濃度氨氮廢水應考量其回收循環利用之機會，可回收成氨水、硫酸銨及磷酸銨鎂等。低濃度氨氮廢水即可經由處理達到無害化，以氮氣排放。氣(汽)提或薄膜蒸餾配合酸液之吸收反應為常見之回收技術，生物硝化脫硝及化學氧化為成熟之處理技術，透過高低氨氮廢水濃度處理技術之整合，才能提供全面解決氨氮廢水之完整對策(total solution)。

高濃度氨氮廢水主要來源為高科技產業及畜牧業，目前我國放流水標準僅對高科技產業管制氨氮排放，對畜牧業則尚未加以管制，基於河川有效管理之角度，建議應全面管制氨氮排放。

參考文獻

- 吳峻豪(2013)，流體化床磷酸銨鎂結晶回收污水處理廠磷之研究，朝陽科技大學碩士論文。
- 放流水標準(預告修正)(2017)，行政院公報資訊網，<http://gazette.nat.gov.tw/egFront/index.jsp>。
- 徐樹剛(2013)，含氮磷廢水之減量技術介紹(含實務案例分享)，園區廠商節水節能減碳輔導計畫。
- 張芳淑(2013)，廢水氨氮處理與節水政策之應用結合，園區廠商節水節能減碳輔導計畫。
- 莊順興(2009)，中部科學園區污水下水道系統氨氮調查及處理功能評估。
- AWWA (1996), Water Treatment Membrane Processes, McGraw-Hill, p13, 18.
- Darestani M., Haigh V., Coup erthwaite S., Millar G., & Nghiem L. (2017), Hollow fibre

- membrane contactors for ammonia recovery: Current status and future developments, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5: p1349-1359.
- Nitrogen Cycles Project (2017), <http://www.isws.illinois.edu/nitro/terms.asp?lpg=biogeo&term=NH4>.
- Nazaroff and Alvarez-Cohen (2001), *Environmental Engineering Science*, John Wiley & Sons, Inc., p95-96.
- Rittmann and McCarty (2001), *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, p488-489.
- Solubility of Ammonia - NH_3 - in Water (2017), http://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d_1148.html.
- USEPA (1990), *Nitrogen Control*, TECHNOMIC Publishing Company., Inc., p14-17.
- Yuan Min-Hao, Chen Yi-Hung, Tsai Jhih-Ying, & Chang Ching-Yuan (2016), Ammonia removal from ammonia-rich wastewater by air stripping using a rotating packed bed, *Process Safety and Environmental Protection*, 102: p777-785.
- Zarebska A., Nieto D., Christensen K.V., & Norddahl B. (2014), Ammonia recovery from agricultural wastes by membrane distillation: Fouling characterization and mechanism, *Water Research*, 56: p1-10.
- Zarebska A., Amor Á., Ciurkot K., Karring H., Thygesen O., Andersen T., Hägg M., Christensen K., & Norddahl B. (2015), Fouling mitigation in membrane distillation processes during ammonia stripping from pig manure, *Journal of Membrane Science*, 484: p119-132.

