

薄膜接觸技術應用於處理氨氮廢水之研究

賴振立 侯守威

嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

摘 要

現今科技產業發展快速，氨是一個非常普遍的問題，若廢污水當中之高濃度氨氮，未妥善的處理將會造成許多環境問題，如優養化等。本研究利用膜接觸面積為4.0 cm*7.0 cm之掃流式薄膜接觸系統（Membrane contactor，MC），以離子交換之方式處理高濃度氨氮廢水去除水溶液中 NH_4^+ 。實驗結果顯示，使用商業PTFE膜於氯化銨水溶液pH值11時，操作300分鐘 NH_4^+ 初始濃度自851.2 mg/L下降至340.4 mg/L，去除率60.01 %；以自行製備之PVDF膜高分子濃度為12 wt%之薄膜， NH_4^+ 初始濃度自799.8 mg/L下降至175.7 mg/L，去除率達78.03 %。

關鍵詞：薄膜接觸、PVDF、氨氮去除。

*通訊作者:嘉南藥理科技大學環境工程與科學系。

Tel: +886-6-2664699

Fax: +886-6-2669090

E-mail: clai23@mail.chna.edu.tw

壹、前言

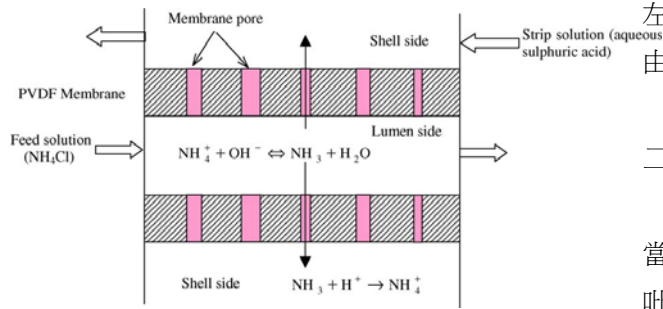
廢水中氨氮是一個非常普遍的問題，在工業界廣泛的作為清洗劑，例如：電路板之清洗；養殖及生活廢水亦產生氨氮廢水，未經妥善處理的含氨廢水將會造成許多環境問題(Tan et al., 2006)，如導致水體優養化，水中氨氮無機鹽類經過硝化作用而產生亞硝酸鹽類，進而危害水中的生物等問題，也因此進而發展多種去除水中氨的各類技術，如生物折點加氯法、生物硝化脫氮法、選擇性離子交換法、薄膜過濾法等。

電路板工廠製程中排放出之高濃度氨氮廢水，Yamamoto et. Al. (1990)以折點加氯法²為簡便的除氨方法，在廢水當中加入含氯氧化劑使之氧化成氯銨後，再氧化分解成 N_2 氣體而達脫除之目的，但由於加入大量含氯氧化物而成本過高。生物硝化脫氮方法已被廣泛用於減少污水中的氨氮含量(Mateju, 1992)，使放流水到達可排放受的程度，但

此過程受限於緩慢的生物轉化和土地需求大等因素。氯化法(Wang, 2007)和離子交換法 (Ciambelli, 1985)也被應用於含有高濃度氨的工業廢水，但也同樣有著成本過高的情形。

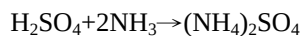
近幾年來薄膜系統為人們所廣泛使用的分離技術之一，特別是用在分離及純化方面(蔣本基，民 87)。薄膜接觸系統在工業上被廣泛的使用，不管是分離過程還是萃取過程，都可以有效的運用薄膜來達到純化的效果。薄膜接觸法對於分離的型態分為氣相－液相（G-L）及液相－液相（L-L）本研究製備 PVDF 疏水性高分子薄膜並應用薄膜接觸系統處理水中氨離子，如圖一所示，此系統具有



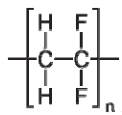


圖一 薄膜接觸系統中氨去除機制

離子交換膜的能力(Mulder, 2001)，利用酸性萃取劑透過薄膜去除水中氨離子(Klaassen et al., 2008)， NH_3 分子透過薄膜與硫酸水溶液之 H^+ 結合，形成較安定之 NH_4^+ 離子(Dindore et al., 2005)，且離子交換過後之副產物硫酸銨，可應用於肥料使用(如下式)，以解決農民於稻作生育初期肥料之不足及紓緩國際原料上漲所帶來衝擊。



本研究選用疏水性薄膜的原因是可阻擋酸根離子通過，且本身耐受性高，可長時間使用。



聚偏氟乙烯 (PVDF) 近年來已成為一新型膜材(陳秋萍，民94)，其既有良好疏水性和可行性，且通過相轉化的方法形成非對稱膜，而非對稱膜的質傳阻力少於對稱膜，所以透過量會比PTFE對稱膜來的大(Li et al., 2010)。PVDF膜具有不同的形態結構來去除水中的氨(Liu et al., 2011)，因此，本實驗使用商業PTFE及自行製備之PVDF疏水膜，在不同的操作條件下，進行液相中氨氮去除效率的研究，並比較其效果。

貳、材料及方法

一、薄膜接觸系統

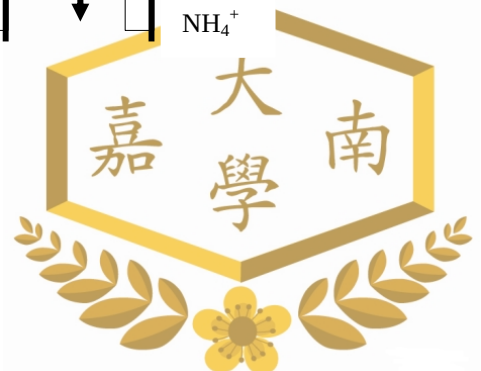
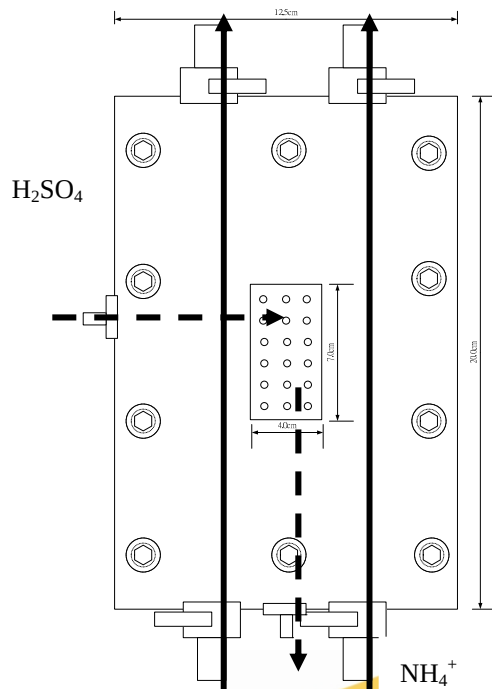
本研究所使用之薄膜接觸系統如圖二所示，薄膜裁剪為適當大小後置於中央，並利用矽膠墊片防漏。膜有效接觸面積 $4.0 \text{ cm} \times 7.0 \text{ cm}$ ，硫酸萃取液由

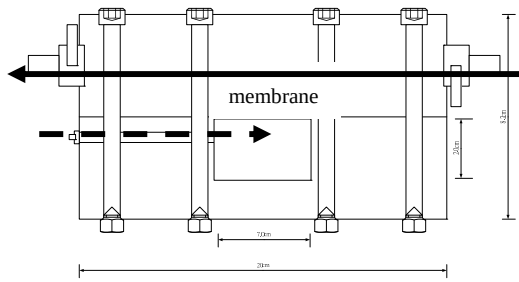
左方進入薄膜的下方，以氯化銨溶液模擬氨氮廢液由系統下方逆向流進入薄膜的上方。

二、非對稱膜之製備

將聚偏氟乙烯高分子粉末，以電子天秤稱取適當重量後放置於血清瓶內，加入溶劑 N-甲基 2-四吡咯酮 (N-methyl-2-pyrrolidinone, NMP, $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$)，形成混合溶液，並以磁石攪拌器充分攪拌 48 小時，使高分子完全溶解後，靜置 1 小時待鑄膜液中氣泡完全去除。

濕式相轉換法製備膜之前，先將玻璃板洗淨並以去離子水沖洗，水分擦拭乾淨後，將鑄膜液適量倒置玻璃上，以刮膜刀塗佈一層均勻且不同厚度於玻璃上，立即將整塊玻璃浸入去離子水中，使聚偏氟乙烯高分子鑄膜液和去離子水相交換而固化成膜，之後脫離玻璃而懸浮於去離子水中，判定已成膜，將此膜浸泡在去離子水中一天，確保膜中溶劑已全部排除，取出放置於空氣中乾燥，之後將此膜至真空烘箱放置 48 小時使水分去除。





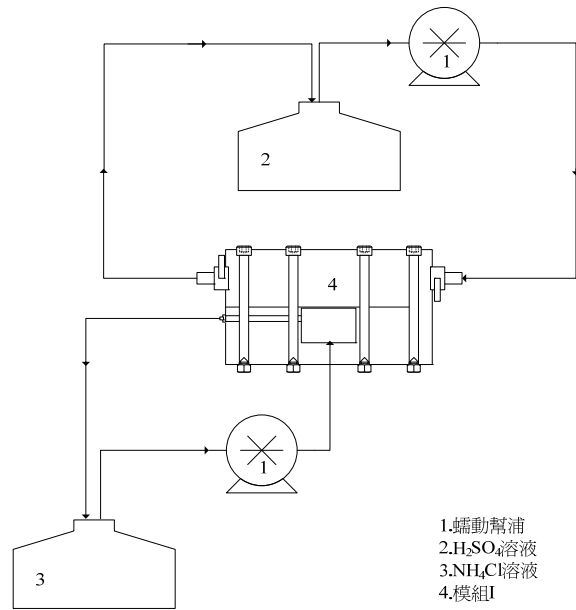
圖二 薄膜接觸模組圖

三、實驗流程

1. 配取硫酸 H_2SO_4 濃度 0.4 M，做為萃取液。
2. 配置濃度 800~1200 mg/L 之氯化銨水溶液 2 L，再以 NaOH 水溶液以調配 pH 值(8~11)，做為進料端之水溶液，並取樣。
3. 將硫酸倒入溶液槽、管線接至薄膜接觸系統之模組(如圖三)，以蠕動幫浦控制不同流速(420~750 mL/min)輸送溶液於模組中循環操作。
4. 每 30 分鐘取氯化銨水溶液之樣品 3 ml，以離子層析儀 (Ion Chromatography, DX-120, Dionex, USA)與靛酚比色法(NIEA W448.51B)分析液相中 NH_4^+ 離子濃度。
5. 監測其 pH 值與 NH_4^+ 離子濃度，探討 NH_4^+ 離子去除效果與膜材耐用性。

$$\text{去除率} = \frac{(\text{進料端初始值} - \text{進料端最終值})}{\text{進料端初始值}} \times 100\%$$

6. 計算其單位體積負荷 (Volumetric Loading, $\text{kg} \cdot \text{NH}_4^+ / \text{m}^3 \cdot \text{day}$)。



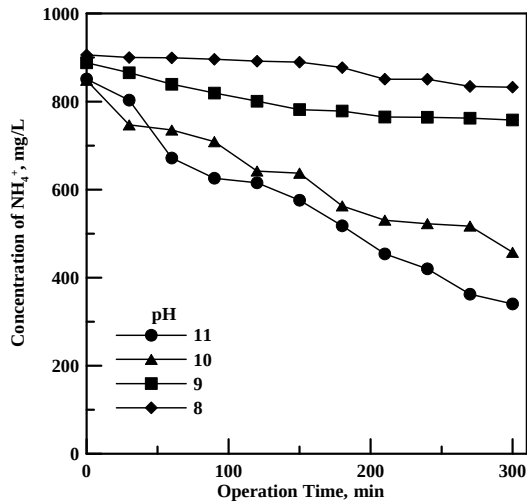
圖三 實驗流程圖

參、結果及討論

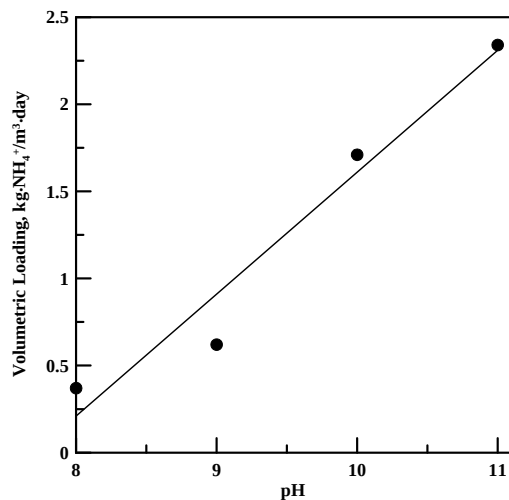
一、pH值對去除銨離子之影響

為瞭解氯化銨水溶液之pH值對去除率的影響，首先使用疏水性之PTFE商業薄膜進行薄膜接觸系統之氨氮去除測試，PTFE膜厚0.025 mm，硫酸濃度0.37 M，氯化銨溶液濃度為848~950 mg/L。實驗結果如圖四所示，在進料端以NaOH調整pH8到11之間， NH_4^+ 去除效果隨著pH值增加而上升，雖然添加NaOH之成本也隨之提高，但因為 NH_4^+ 去除速度以倍數增加，去除效果如圖五所示，單位體積負荷隨pH值增加而提高，所以乃具可行性。由實驗結果可知進料之 NH_4^+ 因pH提高而形成 NH_3 ，因此離子交換之驅動力與 NH_3 濃度為正比關係。





圖四、pH值變化在不同操作時間對 NH_4^+ 濃度之影響



圖五、pH值變化在操作300分鐘後之單位體積負荷

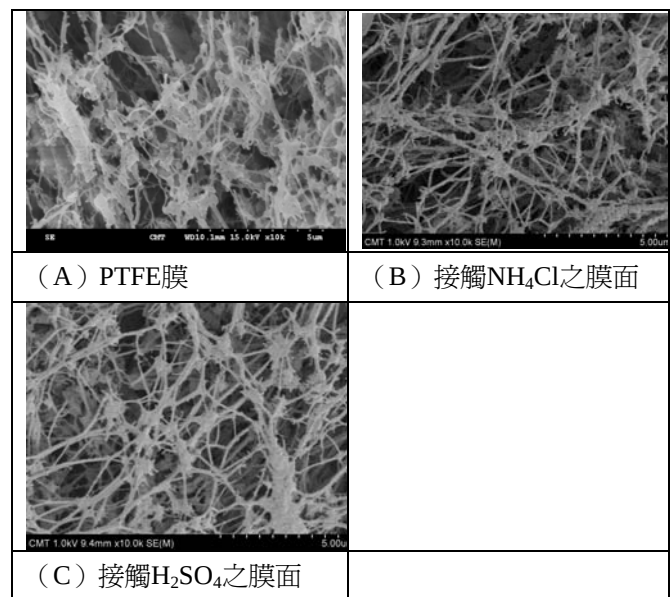
二、PTFE膜於膜接觸系統之耐受性觀察

為了解PTFE薄膜是否可長時間測試薄膜接觸系統於水溶液中氨氮之去除，因此須觀察薄膜經使用前後之膜表面結構變化，圖六(A)為未使用過之PTFE膜，經過四次實驗操作，每次5 hr 共20 hr之連續實驗操作後，利用場發射式掃描式電子顯微鏡(HITACHI, S-4100)觀察膜表面變化，由圖(B)可以看出經過測試後之PTFE膜進料側，狀態完整沒有任何結構斷裂現象，強鹼對膜未造成損壞，亦無積垢現象。圖(C)PTFE膜萃取液側，不會因為強酸而破壞其結構，纖維及結點接完整無斷裂。由此可了

解PTFE膜可長時間測試薄膜接觸系統。

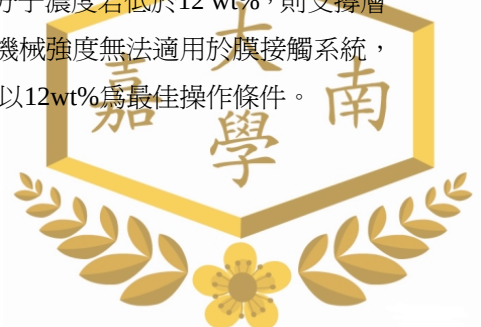
三、PVDF膜於膜接觸系統去除銨離子之測試

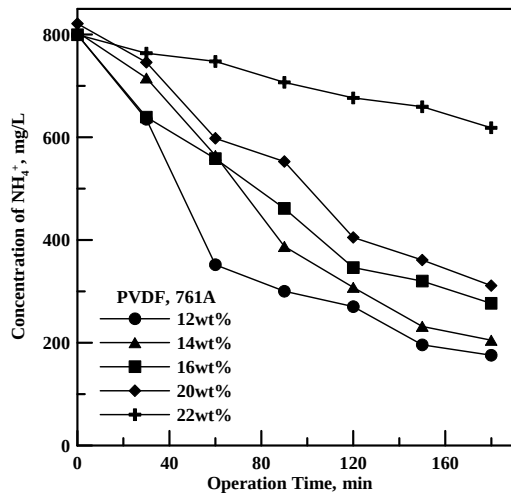
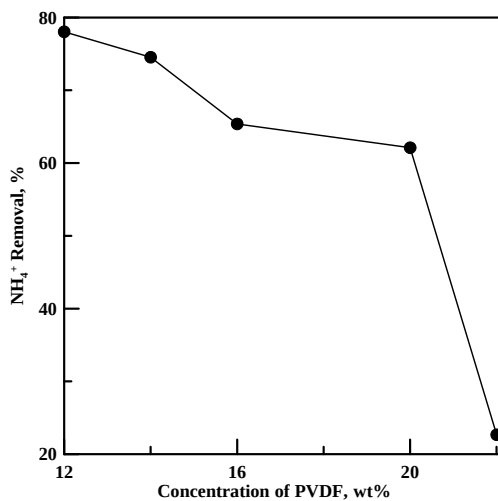
為探討不同重量百分比濃度之PVDF高分子所製備之濕式非對稱膜，對膜接觸系統去除水中 NH_4^+ 之效果，故本研究製備濃度為12wt%、14wt%、16wt%、20wt%、22wt%之PVDF薄膜，研



圖六、PTFE膜面之FE-SEM圖(10,000倍)

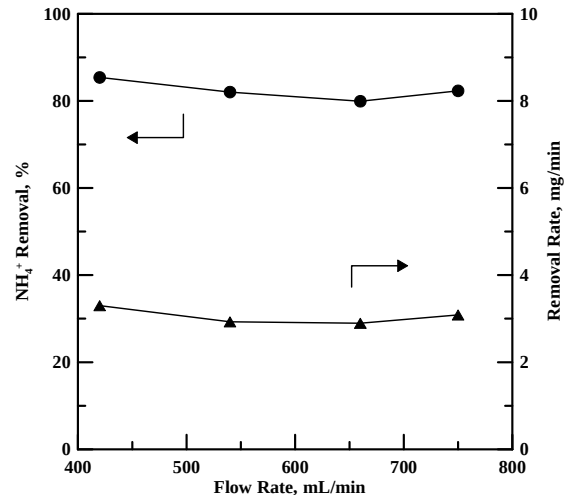
究結果如圖七，PVDF濃度為12 wt%之薄膜，操作3小時的期間內， NH_4^+ 初始濃度由799.8 mg/L下降至175.7 mg/L，去除率為78.03%。圖八顯示去除率隨PVDF濃度提高而降低，原因是由於高分子濃度越低所製備之薄膜支撐層孔洞較大，氨離子經離子交換進入薄膜後於膜內之質傳速度較快，高分子濃度越高膜則孔洞緻密，實驗結果顯現 NH_4^+ 處理效果則較慢。但高分子濃度若低於12 wt%，則支撐層過於脆弱，膜之機械強度無法適用於膜接觸系統，因此高分子濃度以12wt%為最佳操作條件。



圖七、PVDF濃度變化對 NH_4^+ 濃度之影響圖八、PVDF濃度變化對 NH_4^+ 之去除率(操作180分鐘)

四、萃取液流速變化

爲了瞭解在萃取液硫酸之流速的變化對 NH_4^+ 處理速度之影響，將萃取液之流速變化控制於420~750 mL/min，結果如圖九所示，其處理速度並未因硫酸流速的變化而有明顯的差異，由此可知 NH_3 自薄膜脫附後與硫酸根反應成硫酸銨後不易附著於薄膜萃取側，也不會產生濃度極化現象，因此使用420 mL/min之流速即可。

圖九、萃取液流速變化對 NH_4^+ 之去除率(原液 NH_4^+ 濃度1200 mg/L，操作時間180分鐘)

五、對稱膜與非對稱膜之比較

膜接觸系統所選用之膜材 必須爲疏水膜，因此本研究所使用商業化對稱PTFE膜及自行製備之PVDF非對稱膜做液相中 NH_4^+ 處理效果之比較。

PTFE膜之單位體積負荷爲2.34 $\text{kg} \cdot \text{NH}_4^+ / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ ，PVDF之單位體積負荷爲8.54 $\text{kg} \cdot \text{NH}_4^+ / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ ，比較結果顯示自行製備之PVDF膜之單位面積透過量較商業PTFE膜高，雖然無法以此結果推斷非對稱膜於薄膜接觸技術之應用一定比對稱膜較佳，但自行製備之PVDF薄膜確實有商業化之價值。

以上研究成果顯示：

1. 薄膜接觸系統處理水溶液中氨離子確實有效果，唯操作變因及模組設計皆有改進之空間。
2. PTFE薄膜經薄膜接觸系統操作後膜面無積垢，膜結構完整，顯示可長時間使用。
3. 非對稱膜因皮層較薄， NH_3 透過速度較快，因此只要膜支撐層之機械強度可維持操作過程之耐壓性，其處理效果較PTFE薄膜佳。



4. 經各項操作變因之探討，顯示氯化銨溶液之pH值影響 NH_4^+ 之濃度，也決定膜面之吸附速度。PVDF之濃度決定膜內之孔洞大小，也影響 NH_3 在膜內質傳速率。

肆、謝辭

感謝國科會專題研究計畫：
99-2221-E-041-011 提供研究經費

參考文獻

1. 陳秋萍(民94)。聚乙稀共乙稀醇-聚偏二氟乙稀複合膜於滲透蒸發與蒸氣滲透之探討，中原大學碩士論文。
2. 蔣本基(民87)，工業廢水逆滲透理論，經濟部工業局。
3. Ciambelli, P., Corbo, P., Porcelli, C., Rimoli, A. (1985). Ammonia removal from wastewater by natural zeolites, *Zeolites*, 5(3), 184-187.
4. Dindore, V.Y. D., Brilman, W.F., Versteeg, G.F. (2005). Hollow fiber membrane contactor as a gas-liquid model contactor, *Chemical Engineering Science*, 60(2), 467-479.
5. Klaassen, R., Feron, P., Jansen A.(2008). Membrane contactor applications, *Desalination*, 224(1-3), 81-87.
6. Li, N., Xiao, C., An, S., Hu, X. (2010). Preparation and properties of PVDF/PVA hollow fiber membranes, *Desalination*, 250(2), 530-537.
7. Liu, F. Awanis, N., Liu H. Y., Moghareh, M.R. Li A. K.(2011). Progress in the production and modification of PVDF membranes, *Journal of Membrane Science*, 375(1-2), 1-27.
8. Mateju, V., Cizinska, S., Krejci, J., Janoch, T. (1992). Biological water denitrification-A review, *Enzyme and Microbial Technology*, 14(3), 170-183.
9. Mulder M.(民90)，膜技術基本原理，清華大學出版社。
10. Tan, X. Y., Tan, S.P. Teo, W.K. Li, K. (2006). Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water, *Journal of Membrane Science*, 271(1-2), 59-68.
11. Wang, Y., Kmiya, Y., Okuhara, T. (2007). Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using Na-mordenite, *Water Research*, 41(2), 269-276.
12. Yamamoto, K., Fukushima, M., Oda, K. (1990). Effects of stirring on residual chlorine during chlorination of seawater containing ammonia nitrogen, *Water Research*, 24(5), 649-652.



Study on removing aqueous ammonia by membrane contactor process

Cheng Lee Lai Shou Wei Hou

Department of Environmental Engineering and Science,
Chia-Nan University of Pharmacy and Science,
Tainan, Taiwan 71710, R.O.C.

Abstract

High-tech industries have been rapidly developing for the last two decades in Taiwan, which also results in high concentrations of various nitrogenous compounds in the wastewater, such as eutrophication.

Polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes with asymmetric structures and good hydrophobicity have been prepared by a phase-inversion method and applied for removal of ammonia from water by membrane contactor.

Aqueous solution containing sulfuric acid was used as stripping solution to accelerate the removal of ammonia.

It was found that the investigation of membrane contactor by module I revealed that the NH_4^+ removal of PTFE and PVDF (12 wt%) was 60.01% and 78.03%. Therefore, membrane contact system had great potential for future applications in wastewater treatment with high strength of ammonium.

Key words:membrane contactor; ammonium removal; polyvinylidene fluoride (PVDF)

*Correspondence: Development of Recreation and Health-care Management, Chia-Nan University of Pharmacy and Science, Tainan, Taiwan 71710, R.O.C.

Tel: +886-6-2664699

Fax: +886-6-2669090

E-mail: clai23@mail.chna.edu.tw

