

PVDF薄膜接觸技術於含氨廢水處理

陳艾森¹ 曾偉凱¹ 李東錦¹ 陳昱睿¹ 郭憲中¹ 賴振立^{1*}

¹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。本研究利用自行製備之聚偏氟乙烯（PVDF）非對稱膜以掃流式平板膜接觸系統（Membrane contactor）處理高濃度含氨廢水，期望能有效去除溶液中 NH_4^+ 。實驗發現非對稱膜之孔隙度隨PVDF之濃度降低而增加，亦能提高銨離子之去除效率。進料流體高於層流狀態時，可減少濃度極化現象而增加銨離子去除效果，研究結果顯示自行製備之PVDF膜於膜接觸系統能有效降低高濃度含氨溶液之銨離子濃度。

關鍵詞：薄膜接觸、氨去除、PVDF

*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

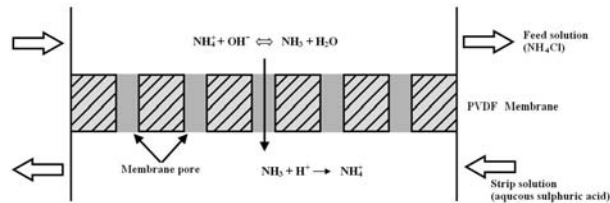
廢水中氨氮在硝化過程會消耗水中溶氧，造成水質惡化。在工業界廣泛的作為清洗劑，例如：電路板之清洗；養殖及生活廢水亦產生氨氮廢水，未經妥善處理的含氨廢水將會造成許多環境問題(Tan et al., 2006)，如導致水體優養化，水中氨氮無機鹽類經過硝化作用而產生亞硝酸鹽類，進而危害水中的生物等問題，也因此進而發展多種去除水中氨的各類技術，如生物折點加氯法、生物硝化脫氮法、選擇性離子交換法、薄膜過濾法等。

電路板工廠製程中排放出之高濃度氨氮廢水，Yamamoto et al. (1990)以折點加氯法為簡便的除氨方法，在廢水當中加入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 et

al. 1992)，使放流水到達工業區放流水標準，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 et al. 2007)和離子交換法(Ciambelli et al. 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。

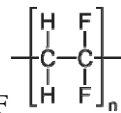
近幾年來薄膜系統為人們所廣泛使用的分離技術之一，特別是用在分離及純化方面。薄膜接觸系統在工業上被廣泛的使用，不管是分離過程還是萃取過程，都可以有效的運用薄膜來達到純化的效果(Mulder 2001)。膜接觸系統處理含氨廢水的原理為：疏水性微孔膜(聚丙烯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯)把含氨廢水和酸吸收液分隔於膜兩側，在鹼性條件下，使廢水中離子態的 NH_4^+ 轉變為分子態的揮發性 NH_3 ，利用膜兩側的濃度差驅動力，廢水中的 NH_3 以氣態分子沿膜微孔向膜的另一側擴散，

在吸收液一微孔膜界面上為 H_2SO_4 吸收，反應生成不揮發的 $(NH_4)_2SO_4$ 而被回收(Dindore et al. 2005; Klaassen et al. 2008)(如圖 1 所示)。膜接觸技術的最大特點是，可以在常溫、常壓的條件下濃縮並回收廢水中的氨，使含氨廢水資源化。



圖一 薄膜接觸系統中氨去除機制

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



聚偏氟乙烯 (PVDF) 近年來已成爲一新型膜材，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，非對稱膜是由同一種材質所構成，但分爲表面的緻密選擇層，與多孔性的支持層，而非對稱膜的質傳阻力少於對稱膜，所以透過量會比聚四氟乙烯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，本實驗自行製備PVDF疏水膜，在不同的操作條件下，進行液相中氨氮滲透速率的研究，並比較其效果。

貳、材料及方法

一、非對稱膜之製備

將 PVDF 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-吡咯酮 (N-methy-2-pyrrolidinone ， NMP ， $CH_3NCH_2CH_2CH_2CO$)，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。製備之PVDF膜特性如表1所示，將薄膜表面以SEM攝影並利用影像分析方式計算PVDF膜表面之孔隙度如表2所示。

表1 PVDF平板膜特性

Parameter	Interval of values
Membrane material	PVDF(720)
Surface contact area, m^2	0.0072
Membrane thickness, μm	25
Contact angle	70.24

表 2 PVDF 膜表面孔隙度

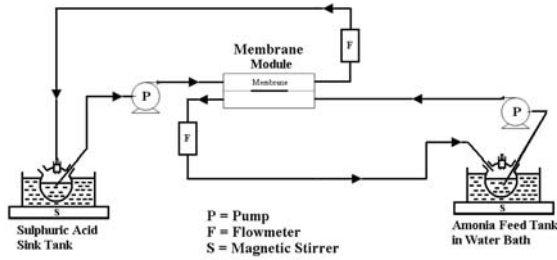
Concentration of PVDF	Porosity, %
12	2.01
14	1.73
16	1.21
18	0.93

二、實驗流程

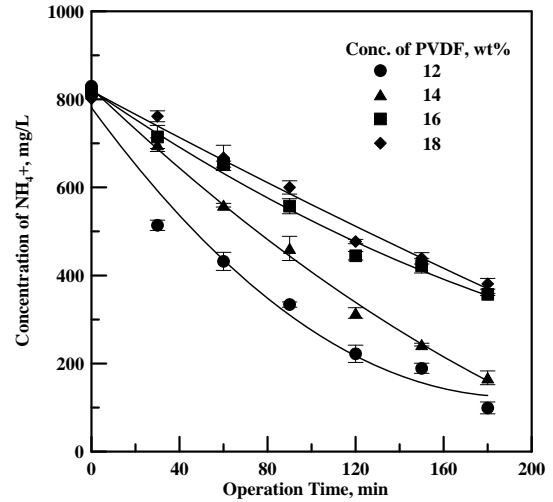
本研究所使用之薄膜接觸系統如圖二所示，膜有效接觸面積 $80\text{ mm} \times 90\text{ mm}$ 並利用矽膠墊片防漏。配製硫酸及磷酸 $0.1 \sim 0.4\text{ mol/L}$ 做爲吸收液，以蠕動幫浦輸送掃流通過薄膜的上側。進料部分以氯化銨水溶液作爲含氨之模擬廢液，使用NaOH溶液調整pH值(8~11)做爲進料，以蠕動幫浦控制不同流速($50 \sim 120\text{ mL/min}$)逆向流通過薄膜的下側，並以循環流方式進行批次實驗。

離子層析儀 (Ion Chromatogrphy, DX-120, Dionex, USA)與靛酚比色法(NIEA W448.51B)分析

近料儲存槽中 NH_4^+ 離子濃度，監測進料槽及吸收液之pH變化。計算其膜滲透速率及銨離子去除率，探討 NH_4^+ 離子去除效果與膜材耐用性。



圖二 實驗流程圖

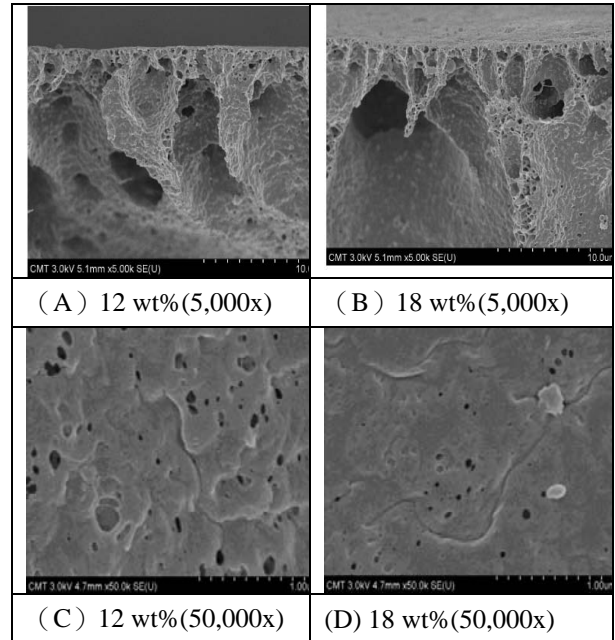


圖三 PVDF濃度變化對 NH_4^+ 濃度於操作時間之影響

參、結果及討論

一、PVDF濃度影響

為了解PVDF非對稱膜之孔隙度對含氨溶液處理效果之影響，製備12~18 wt%之PVDF平板膜，其孔隙度隨PVDF濃度增加而減少(如表2所示)，於膜接觸系統進行含氨溶液之除氨效果如圖3所示，進料槽之銨離子濃度隨操作時間而降低，去除率最高為78.03%，顯示PVDF膜於膜接觸系統確實能降低其濃度。由圖4之側視圖可看出膜的支撐層皆呈現巨孔狀結構，因此質傳速率應決定於膜表面皮層。由實驗結果亦顯示銨離子的去除效率隨PVDF濃度降低而增加，顯示膜孔隙度的增加可提升銨離子滲透速率。濃度低於12 wt%時膜結構強度不足，無法進行測試，因此後續實驗選用12 wt% PVDF膜。

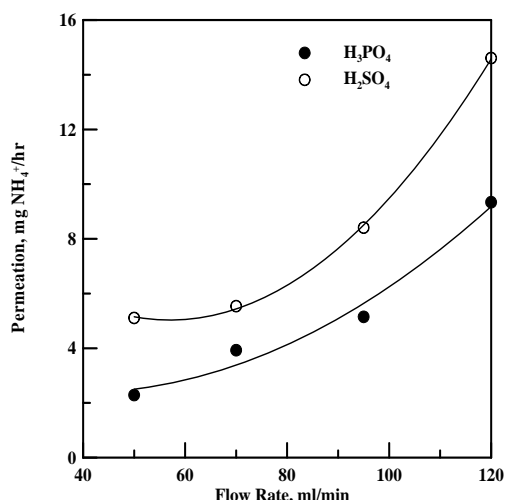


圖四、PVDF膜側視(A,B)及表面(C,D)之SEM照片

二、進料流速影響

為了瞭解硫酸及磷酸作為吸收液的效果及進料流速的變化對 NH_4^+ 處理速度之影響，分別以0.4 mol/L之硫酸及磷酸吸收液進行膜接觸系統之操作，結果如圖五，各條件下硫酸作為吸收液較磷酸之銨離子滲透速率佳。於進料流速變化方面，流速的增加亦能提高銨離子之滲透速率，原因可由表3各流速之雷諾數應證，流速於50~70 mL/min時，雷諾數 <2000 ，進料流體為層流狀態流過膜側，因此

銨離子之滲透速率於硫酸吸收液實驗中並無明顯提升，但流速提升至雷諾數>2000後，銨離子之滲透速率明顯提升，顯示進料流速過低時可能造成濃度極化現象，因此在後續研究中流道之設計更顯重要。



圖五、萃取液流速變化對NH₄⁺之滲透速率(原液NH₄⁺濃度1200 mg/L，操作時間180分鐘)

表3 進料流速變化之流體雷諾數與銨滲透速率(硫酸)

Flow rate, mL/min	N _{Re}	Permeation, mg NH ₄ ⁺ /m ² . hr
120	3077.3	14.61
95	2436.2	8.41
70	1795.1	5.54
50	944.8	5.11

三、結論

自行製備之PVDF膜於膜接觸系統確實能降低高濃度含氨溶液之銨離子濃度，可作為工業界廢水於生物處理法之前處理。膜結構方面，孔隙度隨PVDF之濃度降低而增加，亦能提高銨離子之滲透速率。進料流體高於層流狀態時，可減少濃度極化現象而增加銨離子滲透速率。

肆、謝辭

感謝國科會專題研究計畫：100-2221-E-041-010 提供研究經費

參考文獻

1. Ciambelli, P., Corbo, P., Porcelli, C., Rimoli, A. (1985). Ammonia removal from wastewater by natural zeolites, *Zeolites*, 5(3) , 184-187.
2. 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.
3. Klaassen, R., Feron, P., Jansen A.(2008). Membrane contactor applications, *Desalination*, 224(1-3), 81-87.
4. Li, N., Xiao, C., An, S., Hu, X. (2010). Preparation and properties of PVDF/PVA hollow fiber membranes, *Desalination*, 250(2), 530-537.
5. 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.
6. Mateju, V., Cizinska, S., Krejci, J., Janoch, T. (1992). Biological water denitrification-A review, *Enzyme and Microbial Technology*, 14(3), 170-183.
7. Mulder M.(民90)，膜技術基本原理，清華大學出版社。
8. 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.
9. 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.
10. 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.

Removing ammonia from wastewater by PVDF membrane contactor process

Sian Chung Guo¹ Ai Sen Chen¹ Wei Kai Tseng¹ Dong Jin Li¹
Yu Ruei Chen¹ Cheng Lee Lai¹

¹Department 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. 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 is effective in reducing high-concentration ammonia solution by PVDF membrane. When feeding fluid over than laminar flow can reduce the polarization effect and increased removal of ammonium ions. Therefore, membrane contactor 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

研究結果顯示自行製備之PVDF膜於膜接觸系統能有效降低高濃度含氨溶液之銨離子濃度。