

工業技術研究院

# 高濃度氨氮廢水回收處理技術與經驗分享

報告人：徐樹剛 研究員

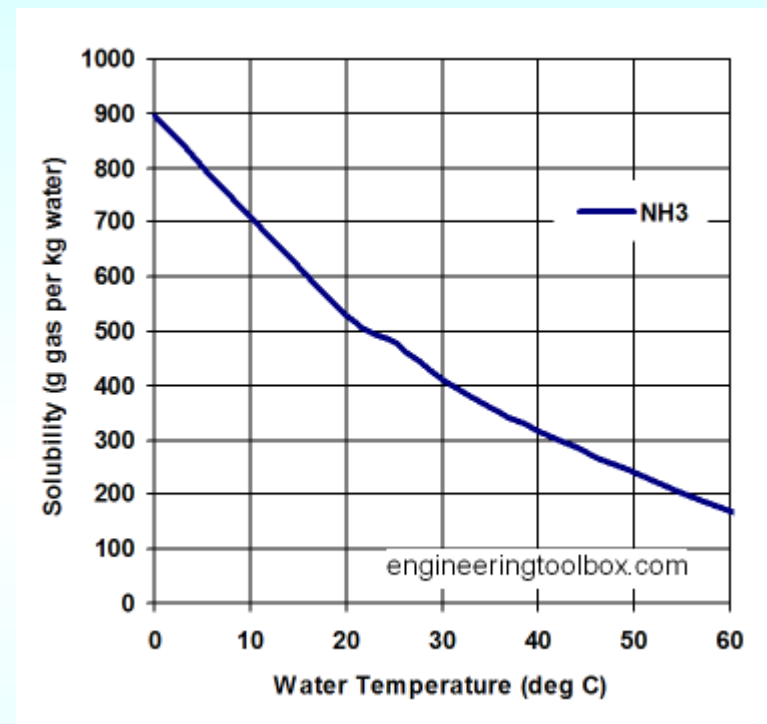
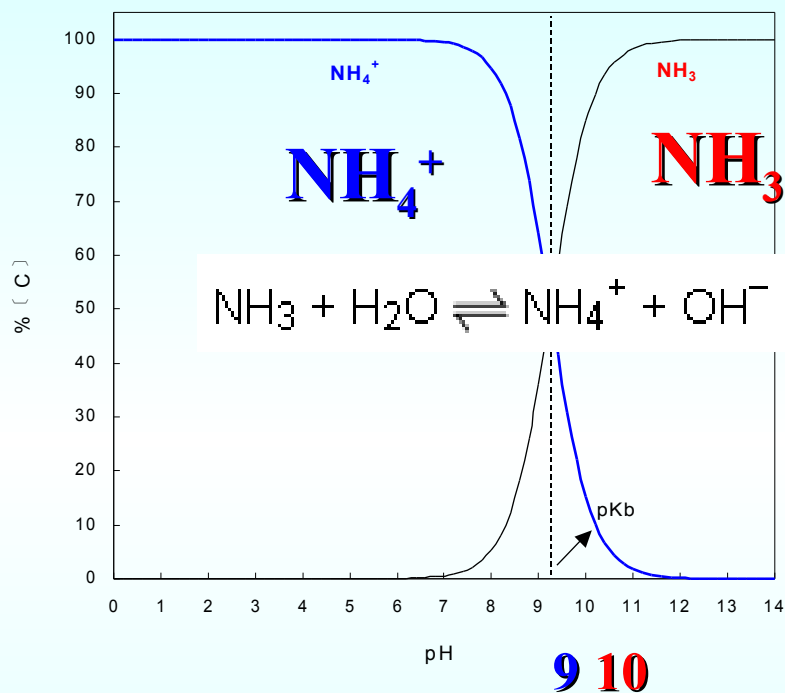
日期：2011.10.07



# 大綱

1. 前言 ( 氨氮廢水特性介紹 )
2. 氨氮廢水回收技術介紹與實廠案例
3. 氨氮廢水處理技術介紹與實廠案例
4. 結論與建議

# 氨水基本性質



## Solubility of Ammonia - $NH_3$ - in Water

[http://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d\\_1148.html](http://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d_1148.html)

物化

有強烈刺鼻氣味，具弱鹼性。

$NH_3$  水中揮發度約與丙酮相當。 56 M/atm



# 高科技廠氨氮廢水排放特性

水質項目	半導體製造業		TFT-LCD 製造業		LED 製造業
	自排廠商 放流水	園區廠商 納管水	自排廠商 放流水	園區廠商 納管水	園區廠商 納管水
亞硝酸鹽氮	0.2	ND	ND	ND-6.1	ND
硝酸鹽氮	7.4	7.4-34.3	1.6-17.5	ND-1.2	4.8-26.9
氨氮	17	53.7-88.5	1.3-32.2	6.1-12.5	150-848
凱氏氮	35.4	33-163	0.5-35	9.3-52.8	300-986
總氮	43	87-197	3.6-53.2	9.3-60.1	327-991

資料來源：放流水氨氮管制推動，中興工程顧問社 (97.9.22)



# IC 製造產業氨氮廢水

有機廢水：有機氮－ TMAH

酸鹼廢水：氨氮、硝酸氮

氟系廢水：氨氮－  $\text{NH}_4\text{F}$

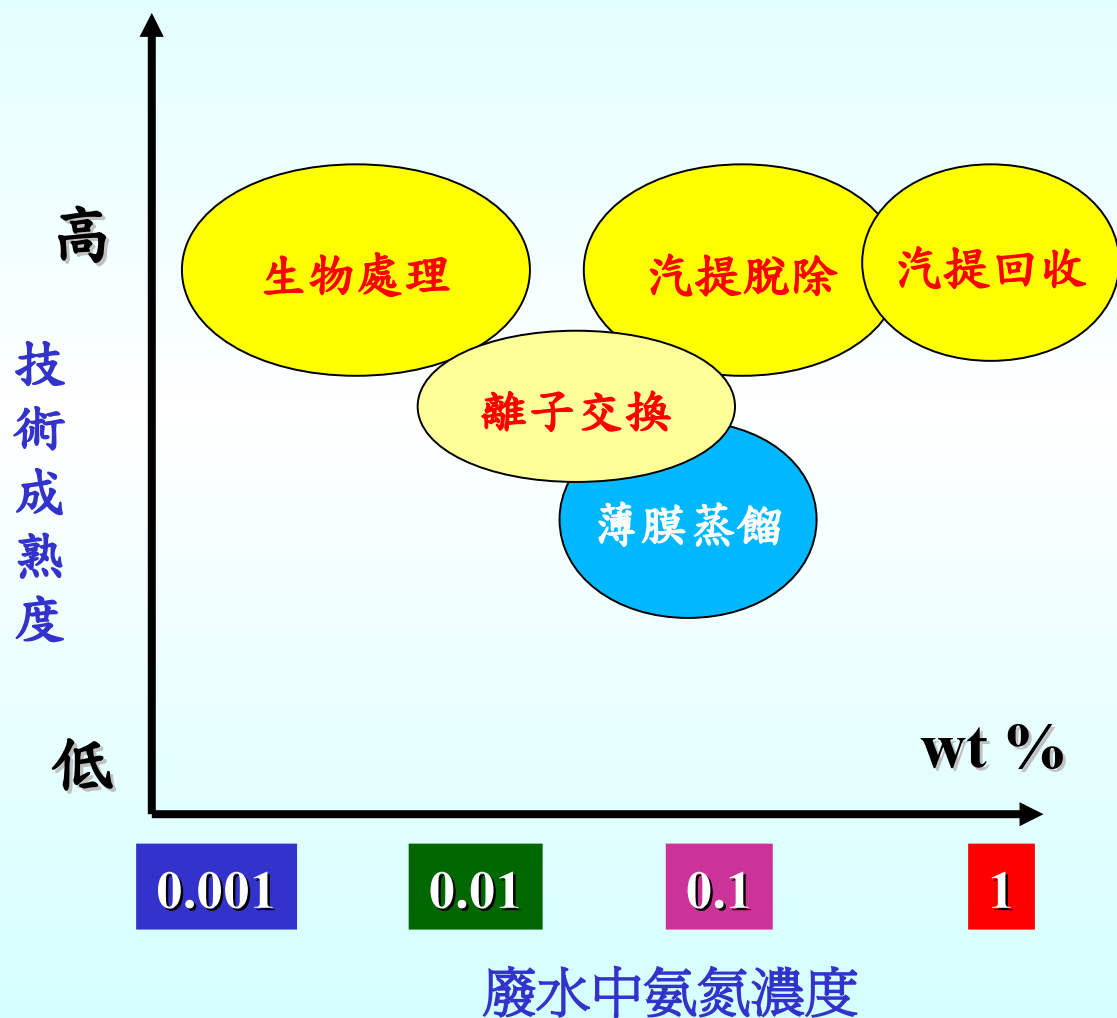
某半導體廠案例

廢水來源	氨氮濃度 (mg/L)	流量 (CMD)
WW-1	300	120
WW-2	800	80
HF	60	900
Scrubber	800	--
Cooling tower	90	100

總放流水  $\text{NH}_3\text{-N}$  約 80-120 mg/L



# 氨氮廢水處理技術



## 遭遇困難點

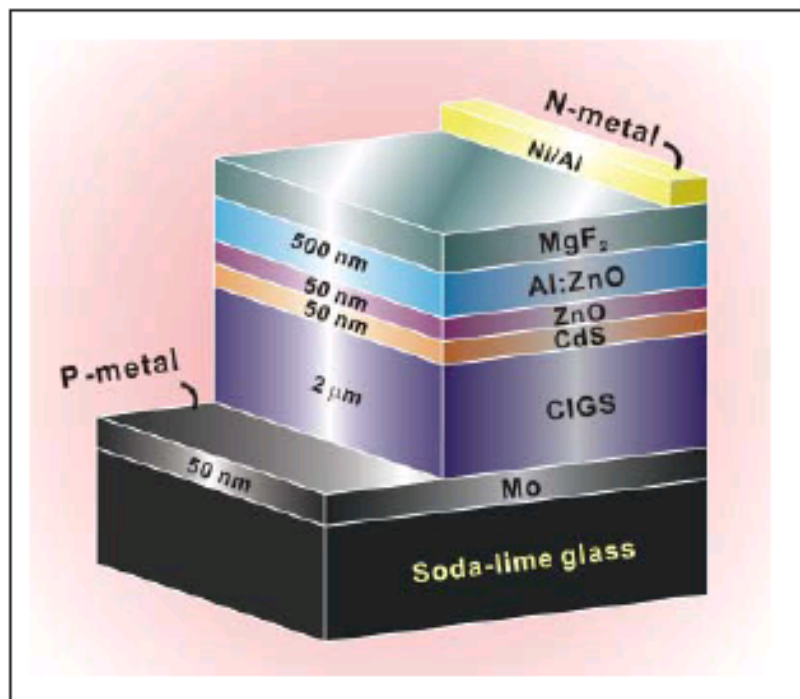
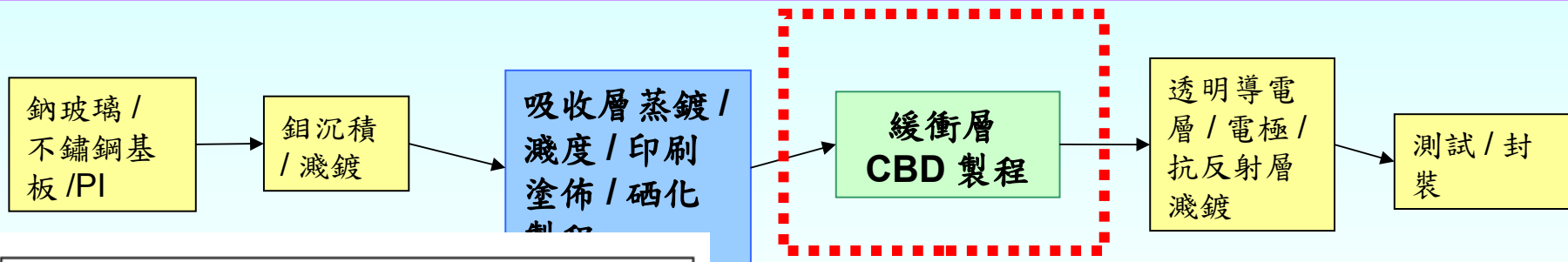
- 生物處理
  - 土地面積大，高氨氮排放產業難以實施
- 汽提脫除與回收
  - 尚無後續回收與處理機制



# 大綱

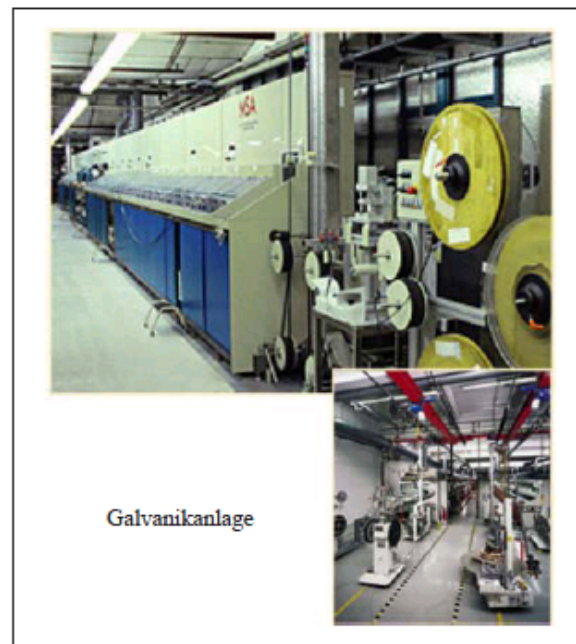
1. 前言（氨氮廢水特性介紹）
2. 氨氮廢水回收技術介紹與實廠案例
3. 氨氮廢水處理技術介紹與實廠案例
4. 結論與建議

# CIGS 太陽能製程



▲圖一 CIGS 太陽能電池結構示意圖

工業材料雜誌 264 期 2008/12



▲圖五 CIS Solartechnik 的試驗生產線

工業材料雜誌 284 期 2010/08

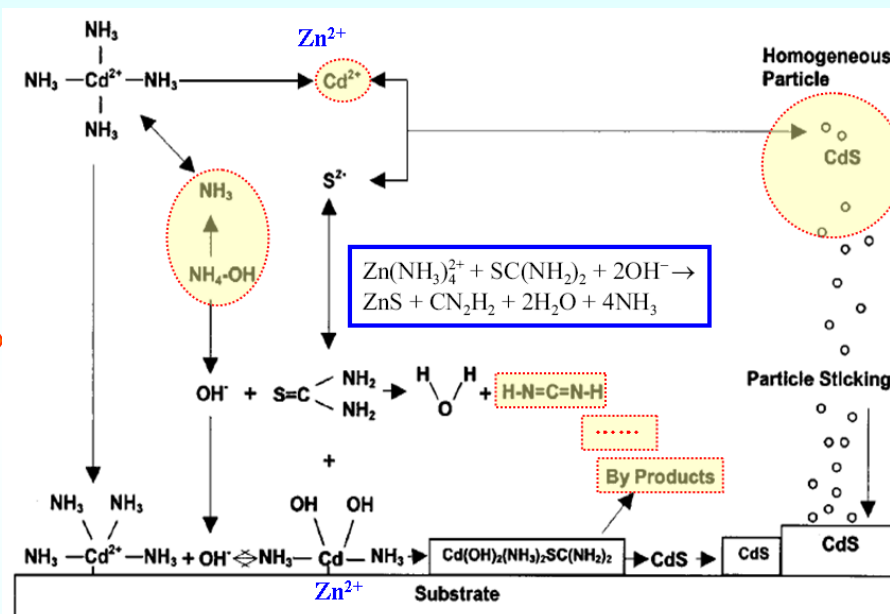
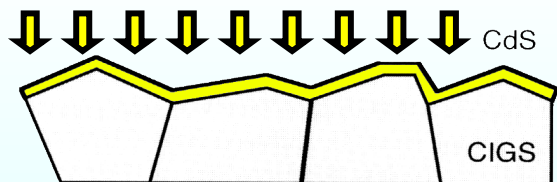


# CBD 廢液特性

## 製程原料

$CdSO_4$ ,  $SC(NH_2)_2$   
 $NH_4OH$

Chemical Bath Deposition  
CdS 緩衝層



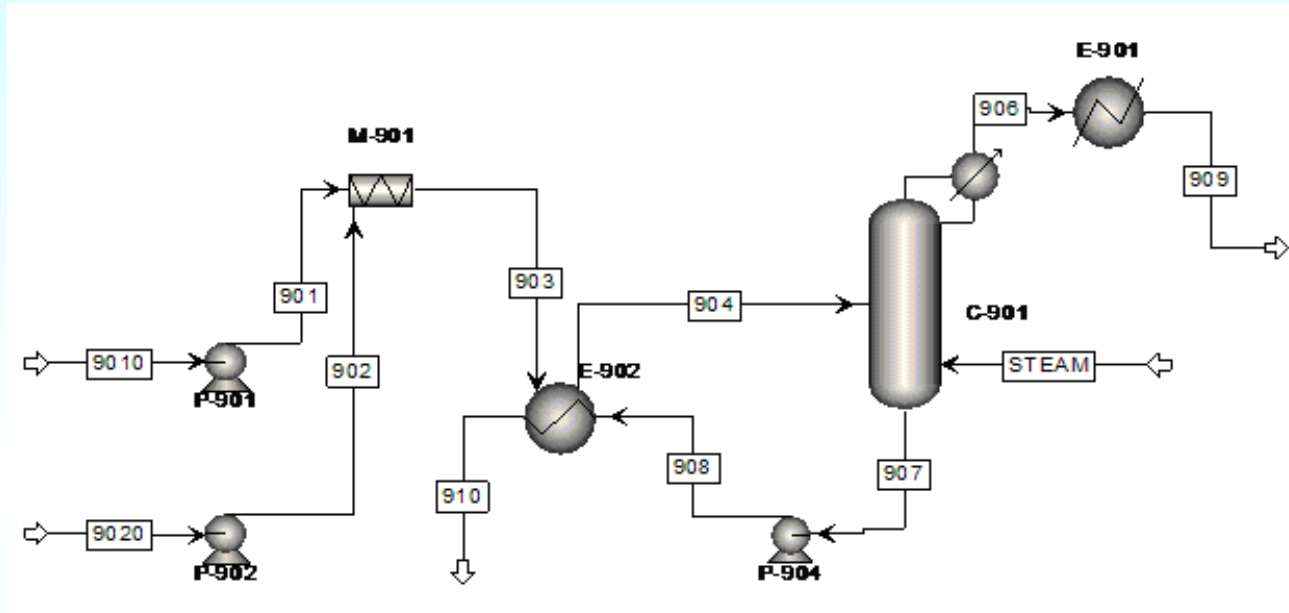
## 廢水組成

CdS  
 Cd<sup>2+</sup>  
 SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
 NH<sub>4</sub>OH  
 C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ...  
 ....



$NH_3$ : 100-5,000 mg/L  
 1MW 產線  $NH_3$  排放量 150 kg/day

# Aspen plus 模擬氨水回收流程架構

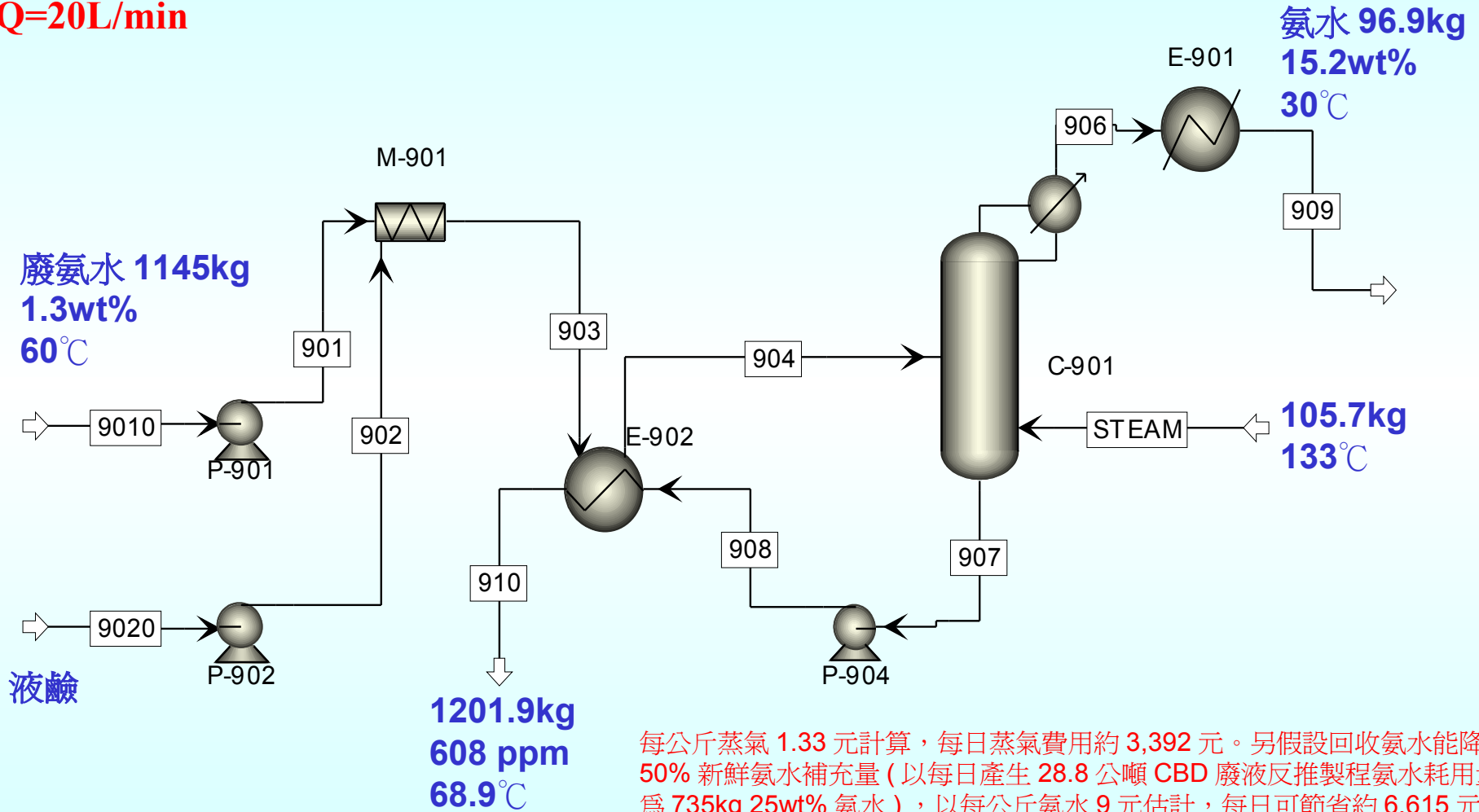


<p>CBD 廢水</p>	<p>氨水濃度 (NH<sub>3</sub>)=0.75M          硫酸鎘濃度 =0.01M          硫脲濃度 =0.6M          流量 =1.2 CMH</p>
<p>回收氨水</p>	<p>CBD 廢液氨水脫除率 &gt;95wt%          回收氨水濃度 (NH<sub>3</sub>)&gt;15 wt%</p>
<p>流程簡述</p>	<p>CBD 廢水導自蒸餾塔塔頂導入，蒸餾塔塔底通入蒸氣將所含氨水自塔頂吹脫出，此一高濃度氨蒸氣再以冷凝水降溫回收氨水。          蒸餾塔質傳理論板數 20 板</p>



# Simulation results

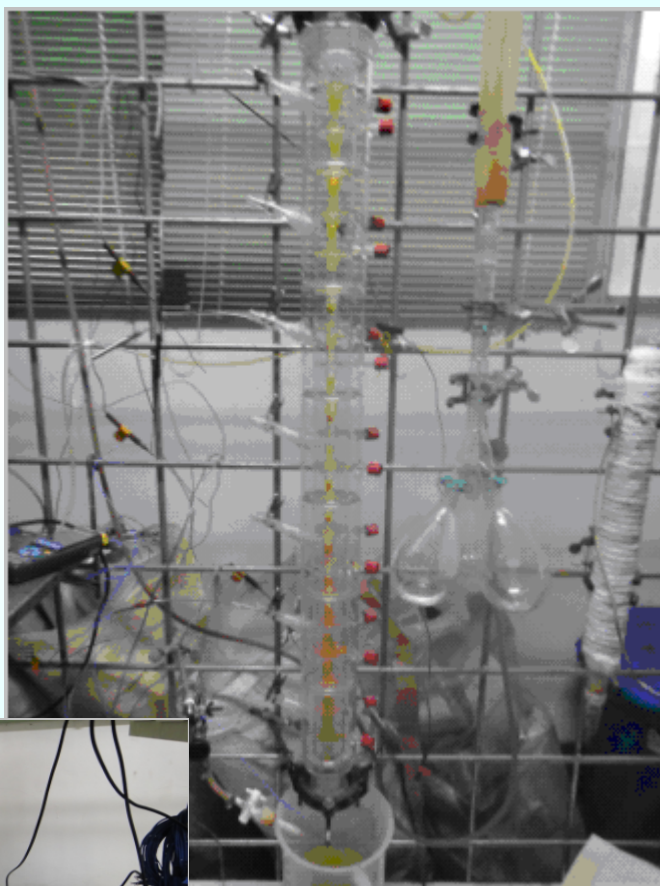
Q=20L/min



每公斤蒸氣 1.33 元計算，每日蒸氣費用約 3,392 元。另假設回收氨水能降低 50% 新鮮氨水補充量 (以每日產生 28.8 公噸 CBD 廢液反推製程氨水耗用量，約為 735kg 25wt% 氨水)，以每公斤氨水 9 元估計，每日可節省約 6,615 元，尚未計入廢水氨氮處理費用。此一模擬結果顯示，回收 CBD 廢液所含氨水回製程再使用，具有十分顯著的經濟效益。



# Bench scale 氨水蒸餾回收測試

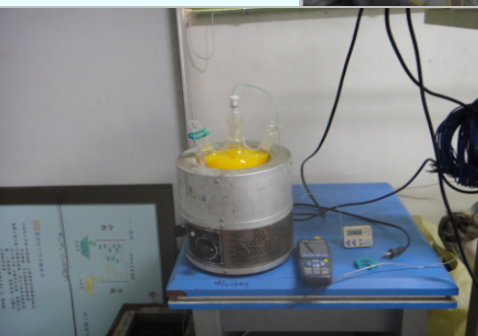


Bench Scale 級篩板式蒸餾塔主要規格

材質 玻璃材質，塔體採用真空絕熱

直徑 50 mm

板數 20 板





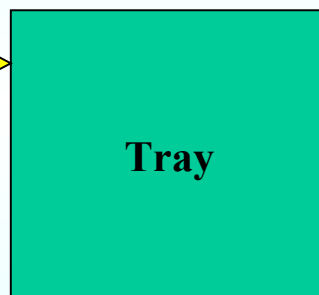
# Bench scale 氨水蒸餾回收測試結果

NH <sub>4</sub> OH	COD	pH
3.15 wt%	9,400 mg/L	11.5

NH <sub>4</sub> OH	COD	pH
29.7 wt%	162 mg/L	12.7

Flow rate	°C
48.6 g/min	80.0

**CBD  
Aqua** →



**NH<sub>4</sub>OH** →  
Room temp.

← **Steam**

Flow rate	°C
11.4 g/min	105

**Waste** ↓

NH <sub>4</sub> OH	COD	pH
798 mg/L	6,890 mg/L	9.8

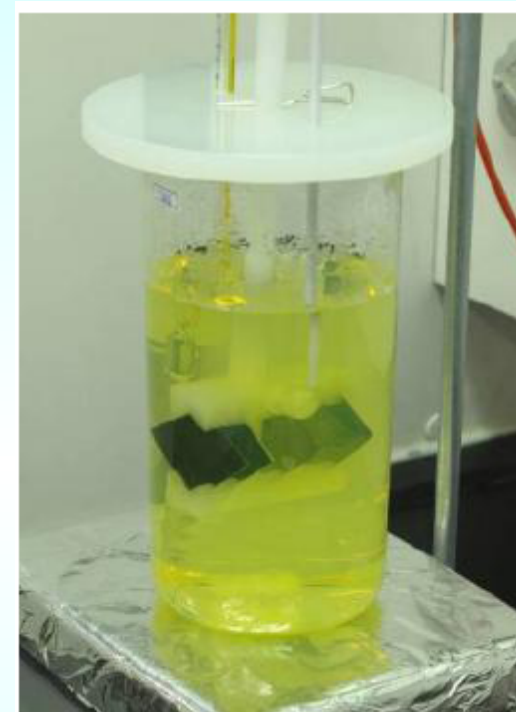
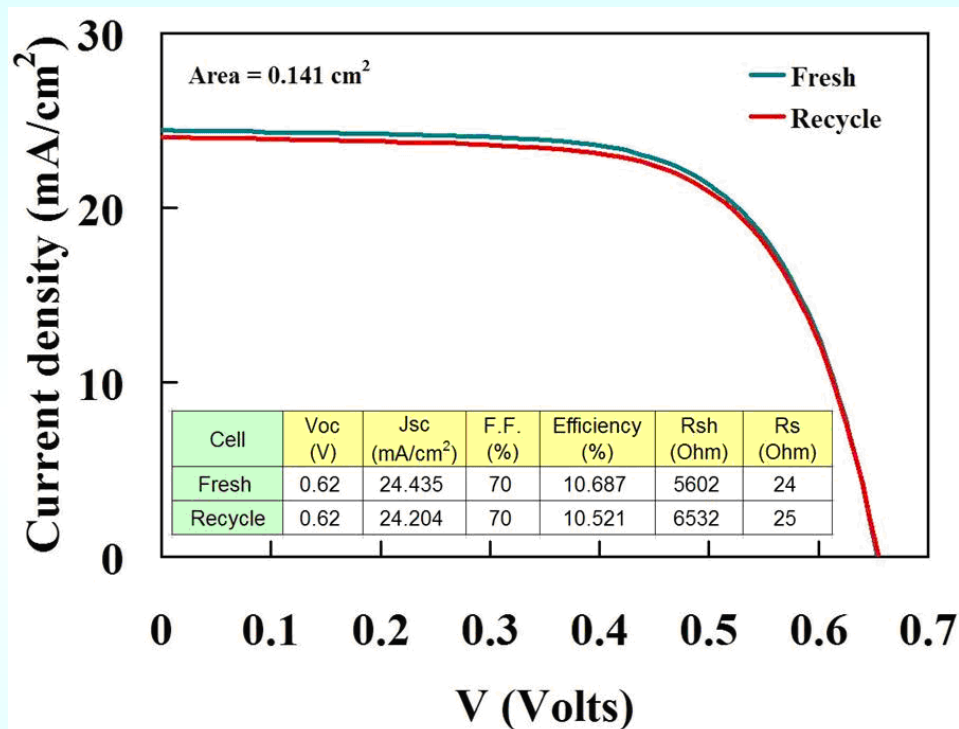


# 回收氨水再利用測試

- 本次實驗所用之 CIGS 太陽電池，其結構分別為 Mo/CIGS/CdS/TCO(透明導電層)/Ni-Al，其中 Mo、CIGS、TCO 以及鎳鋁電極皆以濺鍍方式製作。
- CdS 則使用化學水浴法 (CBD) 方式製備，於 CBD 製程中所使用的藥品分別為 5mM 的  $\text{CdSO}_4$  水溶液、5 mM 的 Thiourea 水溶液以及 1M 的氨水做為反應溶液，製程溫度控制於  $70^\circ\text{C}$  並維持 20 分鐘，鍍完 CdS 薄膜之 CIGS 試片使用 DI 水清洗後再使用氮氣吹乾，最後製作 TCO 和上電極以完成電池製作。
- 電池之效率量測則使用 Newport Inst., Model 91160A 機台，其中光源為 300 W 之 Xe 燈，效率量測時溫度控制在  $25^\circ\text{C}$ ，AM 1.5。

徐為哲 博士

# 回收氨水再利用測試結果



Sample	Voc	Jsc	FF	Rsh	Rs	Eff.
Fresh	0.62 V	24.435 mA/cm <sup>2</sup>	70	5602ohm/#	24 ohm	10.687
Recycle	0.62 V	24.204 mA/cm <sup>2</sup>	70	6532 ohm/#	25 ohm	10.521



# 案例試算 - 計算基準

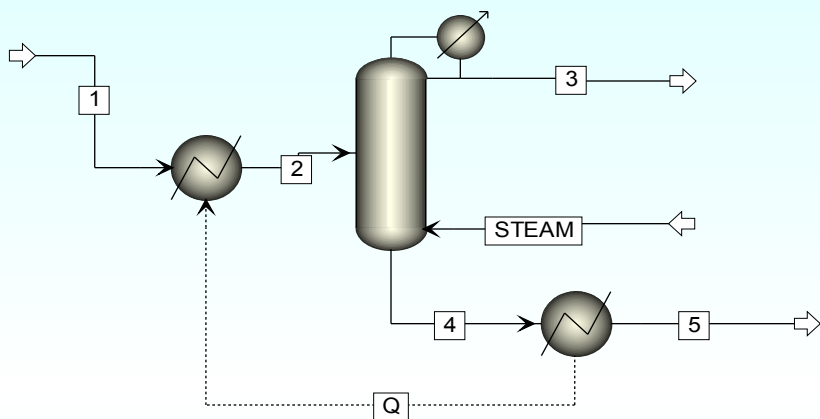
## 原料規格

	氨氮廢水(A)	氨氮廢水(B)
Flow rate:	<b>2,500 kg/hr</b>	
Temp.	<b>~30°C</b>	
Components		
Ammonia	<b>0.7 wt.%</b>	<b>6.0 wt.%</b>
Water	<b>99.3 wt.%</b>	<b>94.0 wt.%</b>
Urea	-	-

## 產品規格

	回收氨水(A)	回收氨水(B)
Flow rate:	<b>87 kg/hr</b>	<b>750 kg/hr</b>
Temp.	<b>&lt;40°C</b>	
Components		
Ammonia	<b>&gt;20 wt.%</b>	
Water	<b>&lt;80 wt.%</b>	
Urea	-	

# 案例試算 - 0.7 wt% 廢氨水

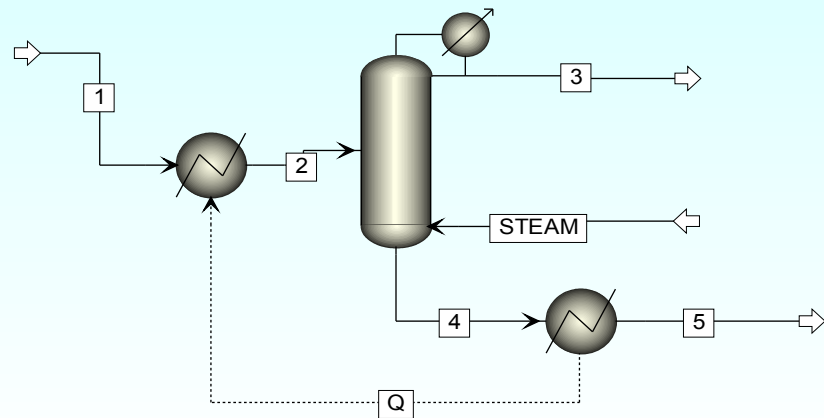


Heat and Material Balance Table							
Stream ID		1	2	3	4	5	STEAM
Temperature	C	30.0	70.3	39.5	100.0	65.0	120.2
Pressure	kg/sqcm	3.033	1.200	1.033	1.033	1.033	2.033
Vapor Frac		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
Mole Flow	kmol/hr	138.827	138.827	4.887	161.695	161.695	27.754
Mass Flow	kg/hr	2500.000	2500.000	87.031	2912.969	2912.969	500.000
Volume Flow	cum/hr	2.537	2.645	0.098	3.174	3.053	455.199
Enthalpy	Gcal/hr	-9.403	-9.300	-0.282	-10.803	-10.905	-1.582
Mass Flow	kg/hr						
WATER		2482.500	2482.500	69.625	2912.875	2912.875	500.000
AMMONIA		17.500	17.500	17.406	0.094	0.094	
UREA							
Mass Frac							
WATER		0.993	0.993	0.800	1.000	1.000	1.000
AMMONIA		0.007	0.007	0.200	32 PPM	32 PPM	
UREA							
Mole Flow	kmol/hr						
WATER		137.800	137.800	3.865	161.689	161.689	27.754
AMMONIA		1.028	1.028	1.022	0.006	0.006	
UREA							

## 計算說明：

- ◆ 蒸餾塔需有 6 板以上理論板數。
- ◆ 可回收塔底廢水熱量至進料預熱器；
- ◆ 回收濃度為 20wt.% 之氨水約 87kg/h，回收率 >98%。
- ◆ 回收氨水濃度可再提高至 30%，但須採 chiller water 冷凝，保存溫度也需在 15°C
- ◆ 操作成本以蒸汽為主，大約每小時花費 500~700NTD
- ◆ 20wt.% 氨水以 9NTD/kg 計，恰可抵消蒸汽成本，效益來自於節省的廢水處理成本。

## 案例試算 - 6 wt% 廢氨水



Stream ID		1	2	3	4	5	STEAM
Temperature	C	30.0	63.5	39.5	100.0	65.0	120.2
Pressure	kg/sqcm	3.033	1.200	1.033	1.033	1.033	2.033
Vapor Frac		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
Mole Flow	kmol/hr	139.253	139.253	42.113	147.097	147.097	49.958
Mass Flow	kg/hr	2500.000	2500.000	750.000	2650.000	2650.000	900.000
Volume Flow	cum/hr	2.605	2.701	0.847	2.887	2.778	819.359
Enthalpy	Gcal/hr	-9.063	-8.970	-2.427	-9.828	-9.921	-2.847
Mass Flow	kg/hr						
WATER		2350.000	2350.000	600.001	2649.999	2649.999	900.000
AMMONIA		150.000	150.000	149.999	0.001	0.001	
UREA							
Mass Frac							
WATER		0.940	0.940	0.800	1.000	1.000	1.000
AMMONIA		0.060	0.060	0.200	273 PPB	273 PPB	
UREA							
Mole Flow	kmol/hr						
WATER		130.445	130.445	33.305	147.097	147.097	49.958
AMMONIA		8.808	8.808	8.808	< 0.001	< 0.001	
UREA							

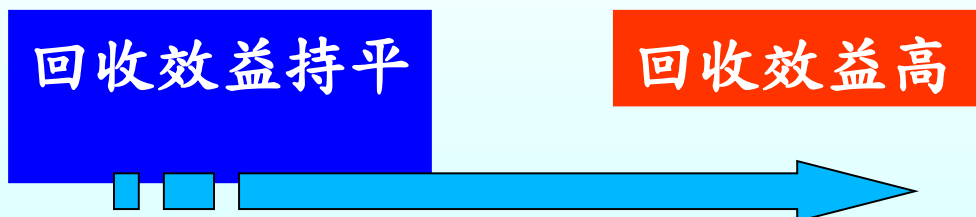
### 計算說明：

- ◆ 蒸餾塔需有 6 板以上理論板數。
- ◆ 可回收塔底廢水熱量至進料預熱器；
- ◆ 回收濃度為 20wt.% 之氨水約 750kg/h，回收率 >99%。
- ◆ 回收氨水濃度可再提高至 30%，但須採 chiller water 冷凝，保存溫度也需在 15°C
- ◆ 操作成本以蒸汽為主，大約每小時花費 1,000~1,200NTD
- ◆ 20wt.% 氨水以 9NTD/kg 計，扣除蒸汽成本後，年獲效益高達四千萬以上（尚未計算節省的廢水處理成本。）



# 回收經濟性分析

原料規格	0.7 wt% 廢氨水	6 wt% 廢氨水
水含量	99.3 wt%	94.0 wt%
流量	2.5 CMH	2.5 CMH
溫度	~30 °C	~30 °C
回收率	>98 %	>99 %
回收氨水濃度	20 wt%	20 wt%
蒸氣成本 /kg 氨水	~ 8 NT\$	~ 1.6 NT\$



廢水氨濃度為回收效益關鍵



# 大綱

1. 前言（氨氮廢水特性介紹）
2. 氨氮廢水回收技術介紹與實廠案例
3. 氨氮廢水處理技術介紹與實廠案例
4. 結論與建議



# 氨氮廢水處理技術

處理技術	原理	去除氮之型態	氮之最終型式	優點	缺點
生物法	各種型態的氮均可由細菌作用，進行硝化和脫硝反應	各種型態	氮氣	所有氮化合物均可去除 去除率高且穩定 無二次污染	操作運轉較為複雜 溫度降低會影響效能 易受毒性物質影響
氣提法	提高 pH 值，將水中銨離子形成氨氣，再利用空氣加以吹除	氨氮	氨氣	建設費與管理費用便宜 程序簡單 可去除高濃度含氨態氮之廢水	會有氨氣逸出，造成二次公害 可能會有水垢產生 低溫下效能降低
折點加氯	次氯酸與氨態氮於加氯量達折點後，會發生作用，形成氮氣	氨氮	氨氣	建設費便宜 具安定性 水溫影響較小	管理費用高 可能產生有害之氯胺
離子交換	利用選擇性陽離子吸附劑去除銨離子	氨氮	銨離子	去除率高 水溫影響較小	再生時產生的高濃度廢液處理 管理費用高

行政院環境保護署， EPA-99-G104-02-215



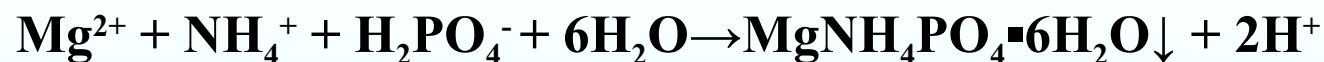
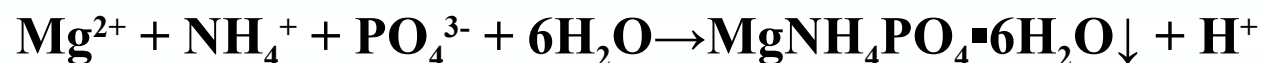
# 折點加氯

- 將氯氣或次氯酸鈉藥劑通入廢水中 (胡孫林, 2001) , 當添加量達某一數值時, 其水中游離氯含量較低而氨的濃度趨近於零, 而當加藥量超過此點後, 水中的游離氯含量即會增加, 此點即為折點。
- 下式為折點加氯法除氨反應式 (王莉萍, 2009) , 依此可知, 到達折點的理論需氯量為  $7.6 \text{ Cl}_2\text{-kg/NH}_4\text{-N-k}$  , 且需消耗  $14.3 \text{ kg 鹼度 (as CaCO}_3)$  。然而實際應用時, 需氯量為  $8 \sim 10 \text{ Cl}_2\text{-kg/NH}_4\text{-N-k}$  , 且 pH 值控制在  $6 \sim 7$  之間會有最佳效果。  
$$\text{NH}_4^+ + 1.5 \text{ HOCl} \rightarrow 0.5 \text{ N}_2 + 1.5 \text{ H}_2\text{O} + 2.5 \text{ H}^+ + 1.5 \text{ Cl}^-$$
- 此法一般用於淨水處理 (EPA-99-G104-02-215 , 胡孫林, 2001) , 經此處理後水中氨氮濃度可小於  $0.1 \text{ mg/L}$  , 然其處理成本高, 並不適宜處理高濃度氨氮廢水。



# 化學沉澱法

- 本法乃於含氨氮廢水中添加  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  (EPA-99-G104-02-215) ，藉以形成低溶解度之硫酸銨鎂複合鹽類  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Magnesium ammonium phosphate, MAP) 沉澱，此化合物溶解度積為  $2.5 \times 10^{-13}$  ，反應式如下所示。



- 影響本法處理效果的因素主要有 **pH 值**、**藥劑比例**、**氨氮濃度** .. 等，通常最適 pH 值為 9 ~ 11 (黃俊, 2002) ，於此 pH 值條件下， $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{NH}_4^+) = 1 : 1 : 1$  ， $n(\text{H}_3\text{PO}_4) : n(\text{MgO}) > 1.5 : 1$  時，對廢水中氨氮去除率達 99 % (王莉萍, 2009) 。

# 流體化床結晶

- 添加磷酸、鎂，以形成磷酸銨鎂結晶
- 需維持磷酸、銨、鎂適當比例，因此需較嚴格之控制。
- 產生含水率低之晶體，且易資源化

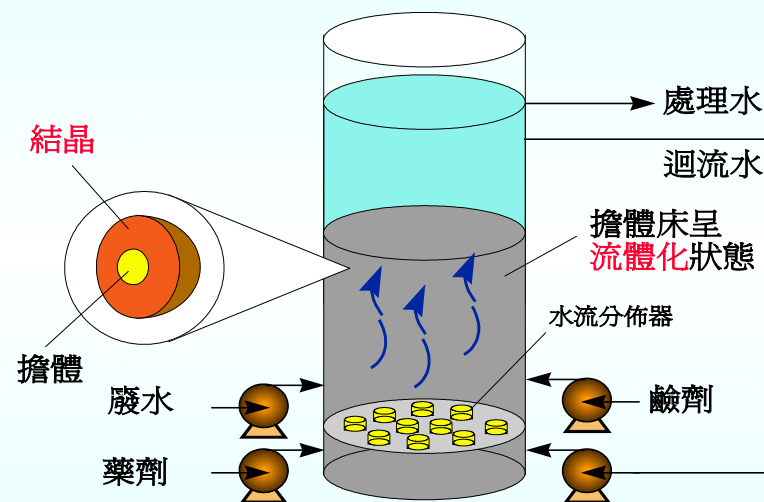
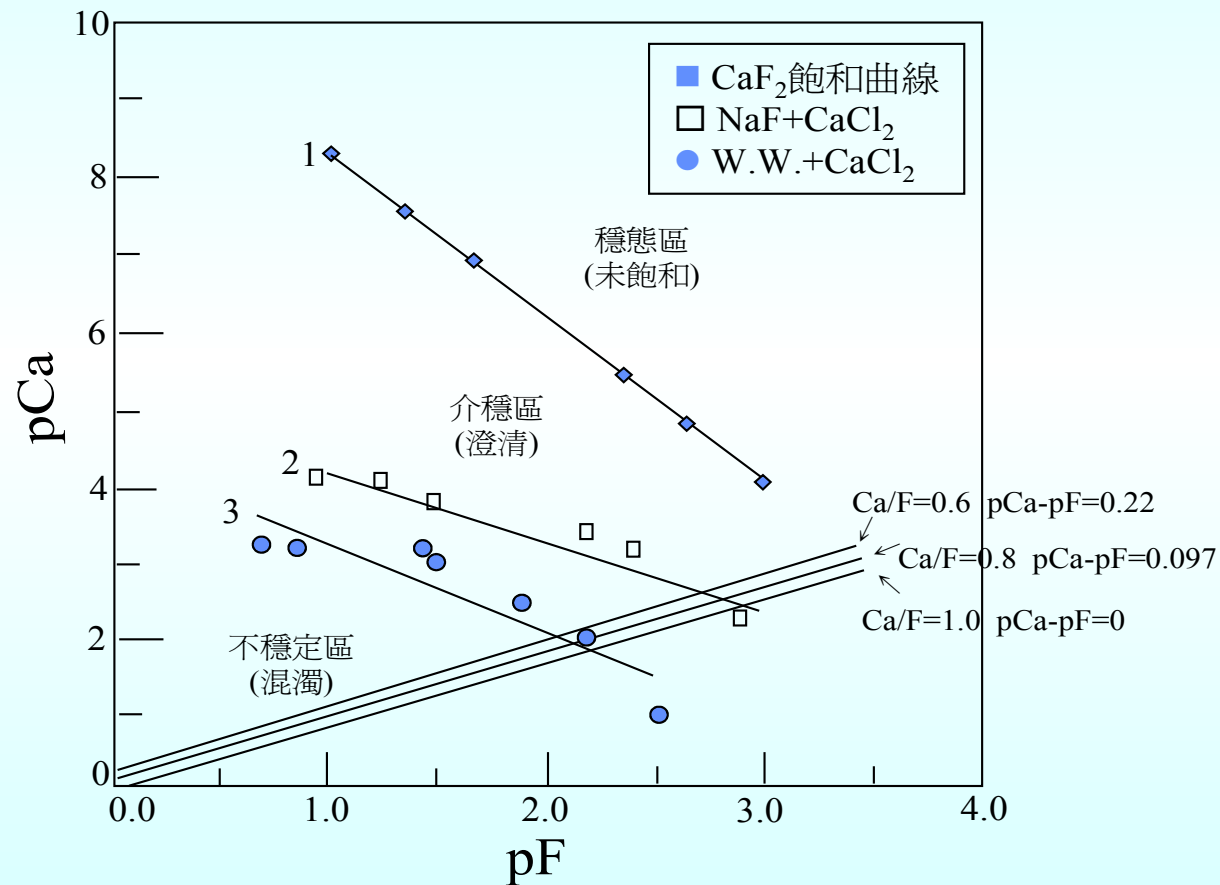


圖 1 廢水流體化床結晶處理裝置示意圖



# 晶體成長控制方法

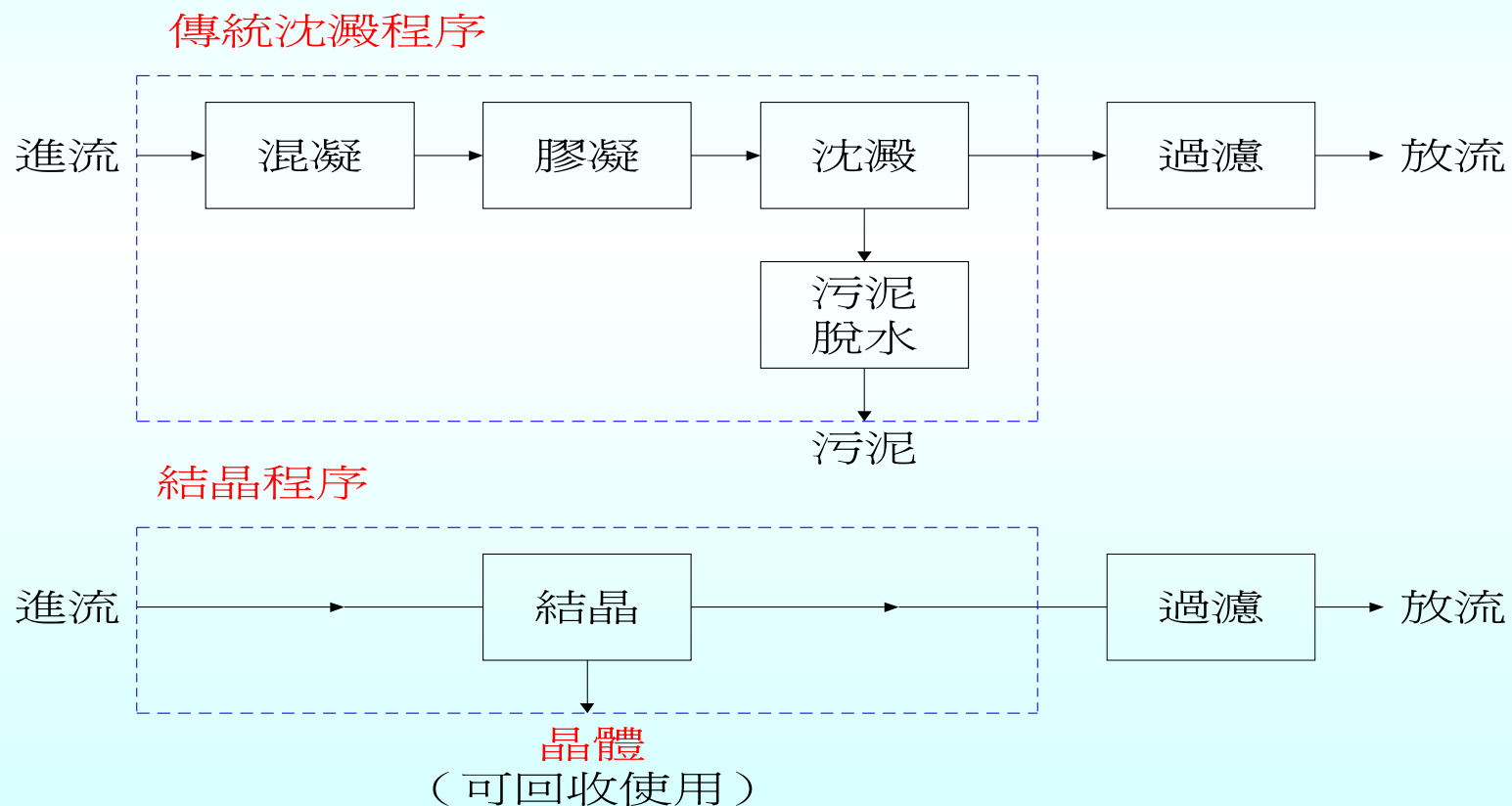
氟化鈣  
結晶為例





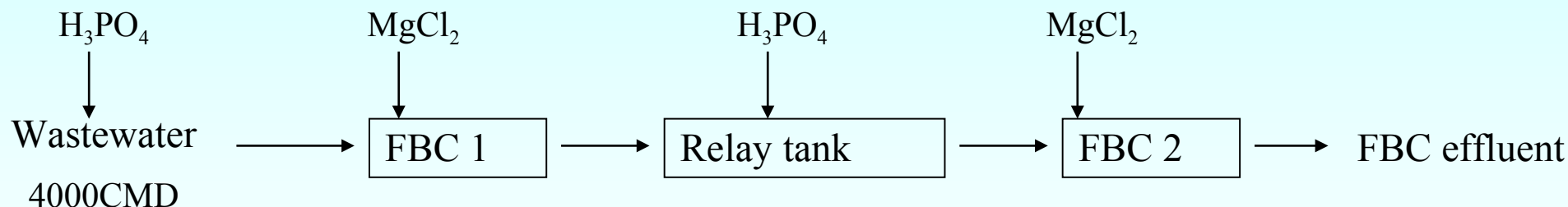
# 建議處理流程及其特點

## 結晶法與傳統沈澱法的流程比較





# 磷酸銨鎂結晶實驗結果



Chemical usage of two-stage FBC process to remove  $\text{NH}_4^+\text{-N}$

Run NO.	First stage	Second stage
	$\text{NH}_4\text{-N} : \text{PO}_4 : \text{Mg}$ (mol ratio)	$\text{NH}_4\text{-N} : \text{PO}_4 : \text{Mg}$ (mol ratio)
1 & 2	1.0 : 0.9 : 0.9	1.0 : 0.6 : 0.6
12&13	1.0 : 0.4 : 0.5	1.0 : 0.4 : 0.3
14&15	1.0 : 0.7 : 0.6	1.0 : 0.4 : 0.4

Experimental results of two-stage FBC process to remove  $\text{NH}_4^+\text{-N}$

NO.	Wastewater		chemical		FBC1 effluent				chemical		FBC2 effluent				$\text{NH}_4^+\text{-N}$ Removal efficiency%
	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ mg/L	SS mg/L	$\text{PO}_4^{3-}$ mg/L	Mg mg/L	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ mg/L	$\text{PO}_4^{3-}$ mg/L	$\text{Mg}^{2+}$ mg/L	SS Mg/L	$\text{PO}_4^{3-}$ mg/L	Mg mg/L	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ mg/L	$\text{PO}_4^{3-}$ mg/L	$\text{Mg}^{2+}$ mg/L	SS mg/L	
1 & 2	170	3	980	5,100	47	32	16	155	700	3,400	31	ND	160	98	82
12&13	313	-	772	5,100	168	ND	72	233	902	3,400	85	ND	70	222	73
14&15	502	-	2,450	9,500	198	ND	49	125	1,260	6,400	69	ND	90	375	86



# 電透析法

- 本法為一種膜分離技術 (任義等, 2008), 其在電滲透析室之陽極滲透膜間施以直流電壓, 水中銨離子及其他離子在電場的影響下, 通過陽離子滲透膜進入濃水側, 於此端濃縮而與原廢水分離。楊小奕等 (2003) 曾以此法處理 3,000 ~ 3,200 mg/L 濃度之氨氮廢水, 其去除率可達 85 % 以上。



# 汽提法

- 本法主要利用氨氮在氣液相間平衡特性（張晉，民國 88 年），將氨自廢水中脫除。在鹼性條件下，水中銨離子會與氫氧根離子反應生成氨分子，再利用空氣或蒸汽將其自水中吹脫。當廢水 pH 值為 10 時，氨氮的比例可達 85%(氨氮 + 銨離子)，故**一般操作上，將 pH 值調升至 10.8 - 11.5(黃俊,2002)**，其他操作條件有**氣液比為 2,500 - 5,000 空氣 - m<sup>3</sup>/水 - m<sup>3</sup>，水力負荷 2.5 - 5 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>-h)。**
- 採用蒸氣吹脫較空氣吹脫可以較低的氣液比，得到更高的氨氮脫除效果。
- 由於需調整至高 pH 值，操作與維護成本高。且易吸收空氣中之 CO<sub>2</sub>，造成 CaCO<sub>3</sub> 結垢。

# Typical design parameters for stripping tower

**Table 11-35**

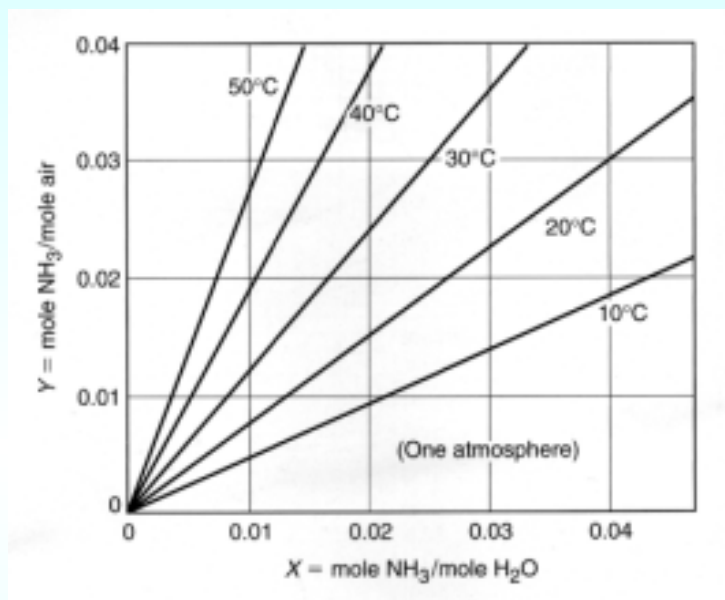
Typical design parameters for stripping towers for the removal of VOC and ammonia<sup>a</sup>

Item	Symbol	Unit	VOC removal <sup>b</sup>	Ammonia removal <sup>c</sup>
Liquid loading rate		L/m <sup>2</sup> ·min	600-1800	40-80
Air-to-liquid ratio <sup>d</sup>	G/L	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	20-60:1	2000-6000:1
Stripping factor	S	unitless	1.5-5.0	1.5-5.0
Allowable air pressure drop	ΔP	(N/m <sup>2</sup> )/m	100-400	100-400
Height-to-diameter ratio	Z/D	m/m	≤10:1	≤10:1
Packing depth <sup>e</sup>	Z	m	1-6	2-6
Factor of safety	SF	%D, %Z	20-50	20-50
Wastewater pH	pH	Unitless	5.5-8.5	10.8-11.5



METCALF & EDDY, 4th Edition

# 汽提計算例



METCALF & EDDY, 4th Edition

20°C, Ammonia from 40 to ? mg/L  
處理水量 800 CMD

$$y_e = \frac{H}{P_T} C'_o \quad (11-82)$$

where  $y_e$  = concentration of solute in gas leaving the top of the tower, moles of solute per mole of air

$H$  = Henry's law constant,  $\frac{\text{atm (mole gas/mole air)}}{(\text{mole gas/mole water})}$

$P_T$  = total pressure, usually 1.0 atm

$C'_o$  = concentration of solute in liquid that is in equilibrium with the gas leaving the tower, moles of solute per mole of liquid

Using Eq. (11-82), Eq. (11-81) can be written as follows:

$$C'_o = \frac{L}{G} \times \frac{P_T}{H} (C_o - C_e) \quad (11-83)$$

If it is assumed that the concentration of solute in the liquid entering the tower is in equilibrium with the gas leaving the tower, Eq. (11-83) can be written as

$$\frac{G}{L} = \frac{P_T}{H} \times \frac{C_o - C_e}{C_o} \quad (11-84)$$

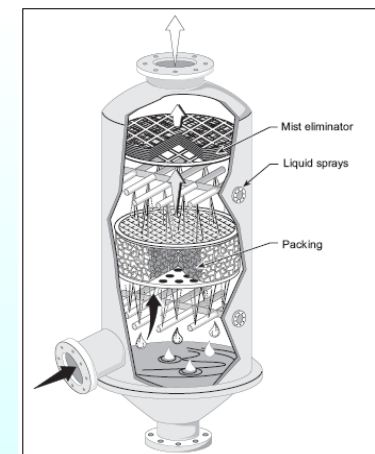
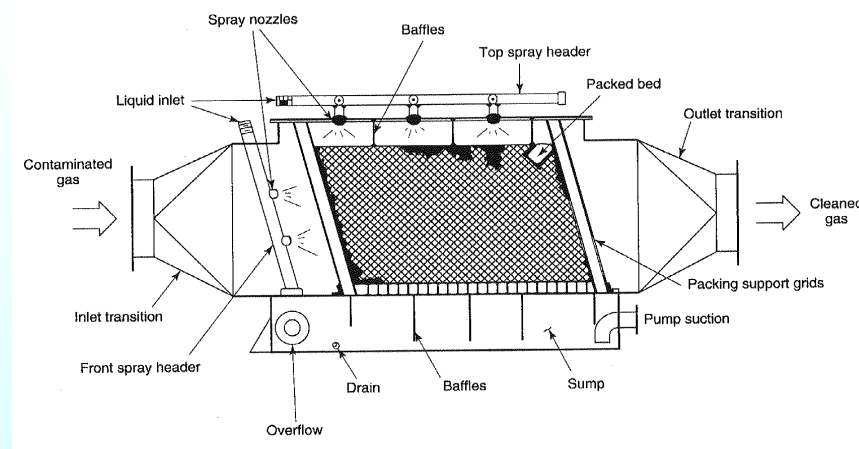
**R.E. 80 %, Air required= 793 CMM**

**R.E. 90 %, Air required= 892 CMM**

**R.E. 95 %, Air required= 942 CMM**

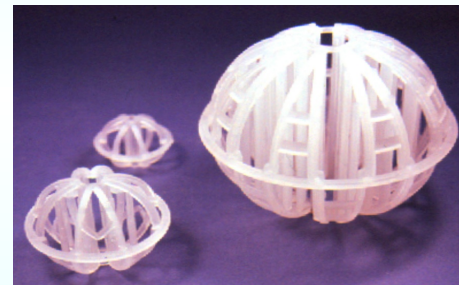
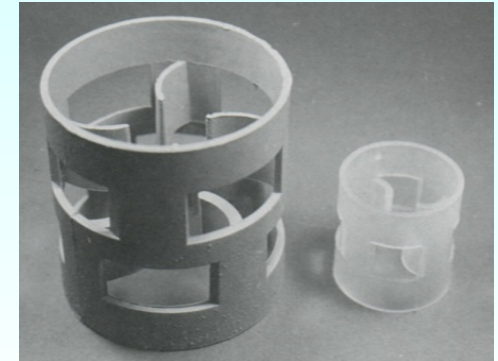
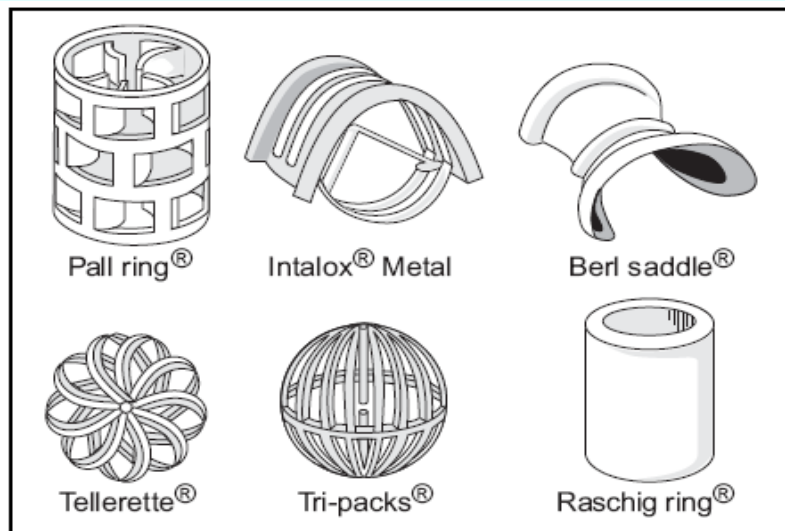
## Packed tower

- 設計建造容易、持液量小、填料比表面積與孔隙率大、壓損較同效能板塔低。為最常見之吸收設備。





# Random Packing



<http://www.klinpak.com.tw/packing.htm>

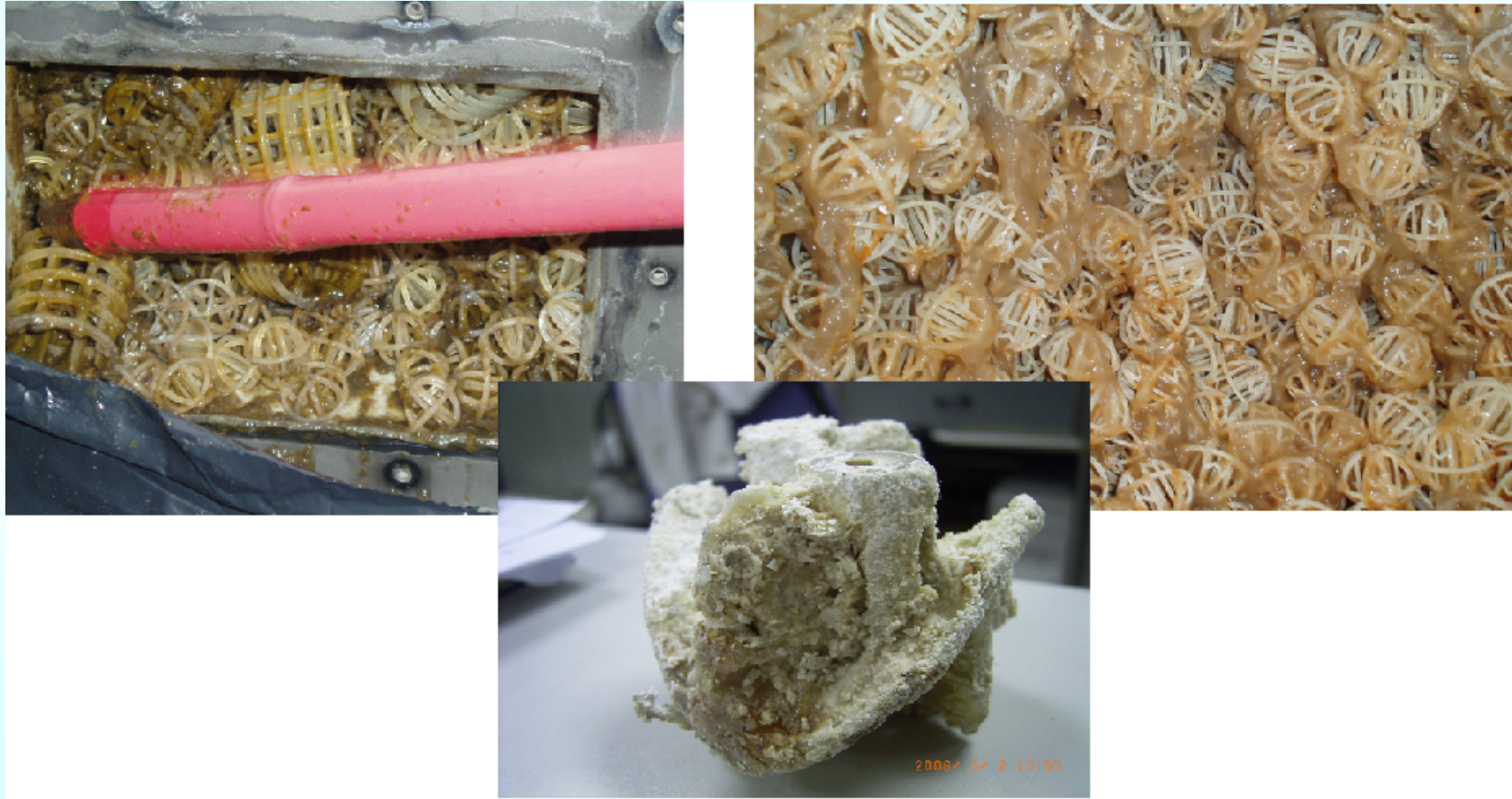
基隆貿易

$$Z_{(\text{填料高})} = N_{\text{OG}(\text{質傳單元數})} \times H_{\text{OG}(\text{單位質傳高度})}$$

For most applications, the height of a transfer unit ranges between 0.3 and 1.2 m. As a rough estimate, 0.6 m can be used.



# Packed Tower 操作維護問題





# 噴嘴與液體分布器

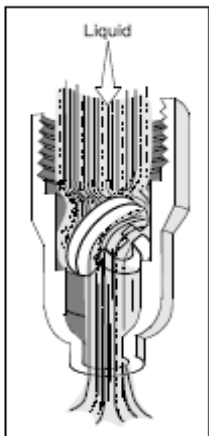
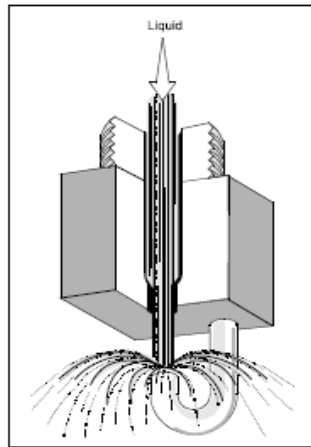


Figure 8-3. Solid cone nozzle

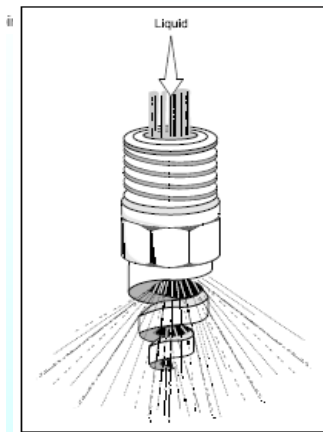
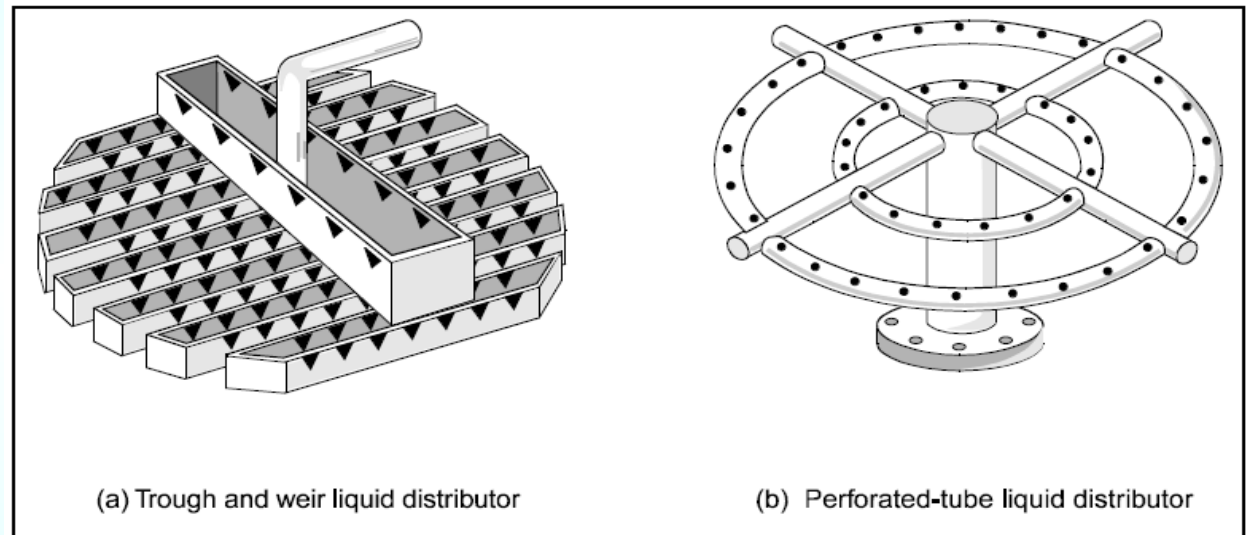


Figure 8-4. Helical spray nozzle

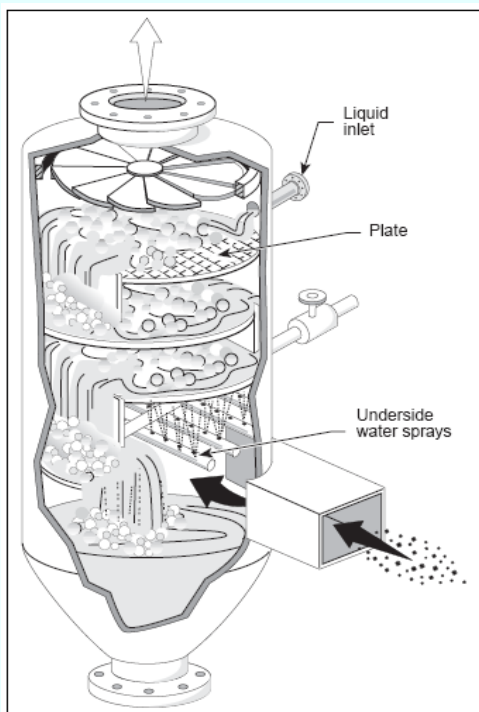


(a) Trough and weir liquid distributor

(b) Perforated-tube liquid distributor



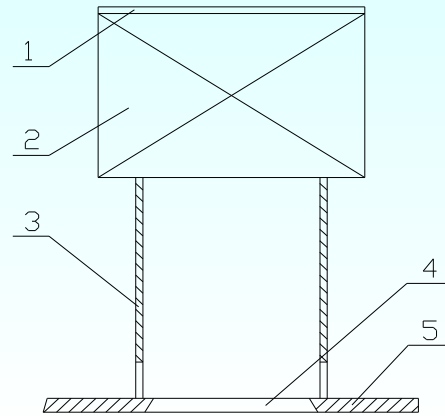
# Plated tower



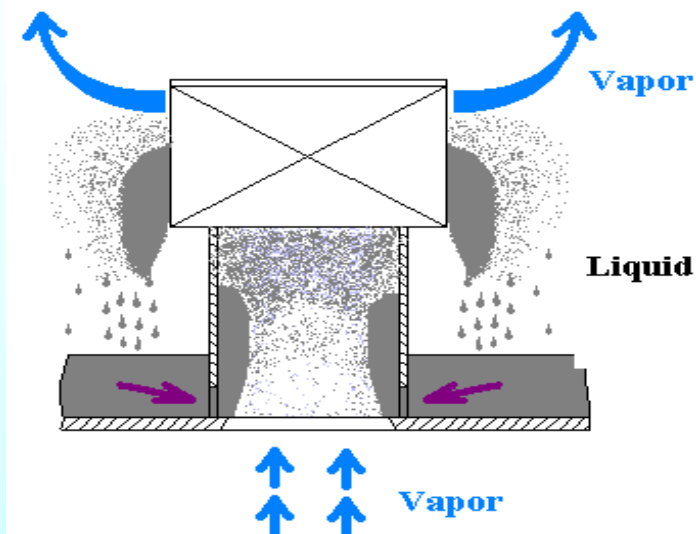
- 處理效率高、操作彈性大，特別適用於需大液體流率之廢氣處理。
- 易保養維護，可適應較大之廢氣溫度、流量變化，耐堵塞。
- 與 packed tower 相較高，通常塔器壓損較高、整體重量較重。



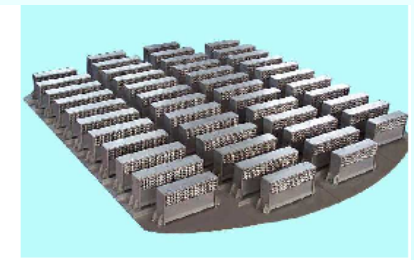
# 並流噴射塔板 JCPT



1:擋板 2:填料 3:提液管 4:升氣孔 5:塔板



- 兼具填充塔與板塔之優點。
- 提高洗滌液利用效率。
- 耐堵塞。質傳段無填充材，吸收效率不受填料微生物增生影響。
- 搭配高級水回收技術可直接處理 VOCs 廢氣。

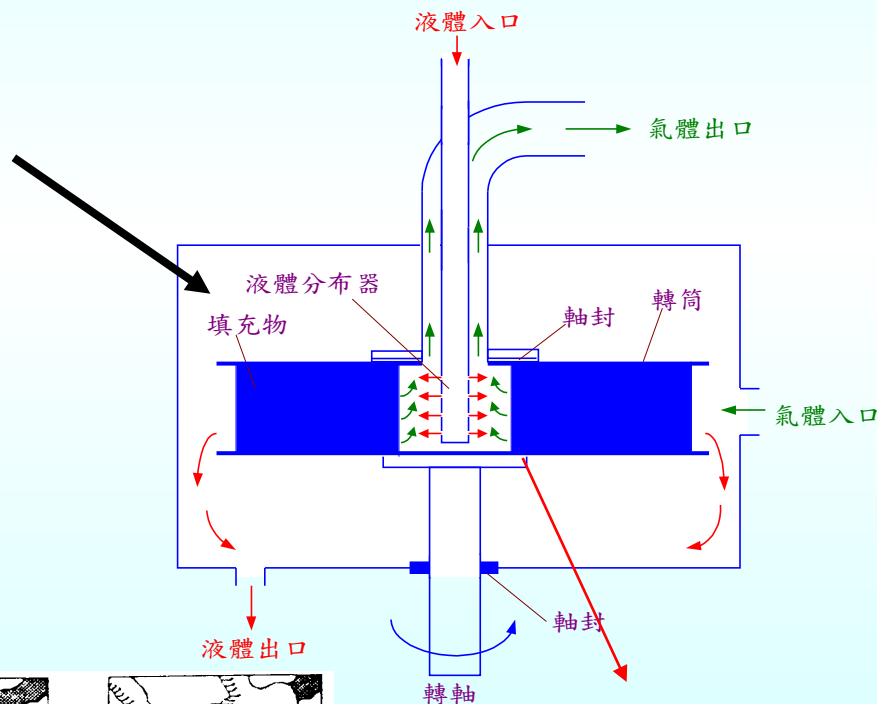




# 選轉填充床技術

利用旋轉填充床強化氣液、液液、氣液固相間質傳速率的新一代化學工程技術

氣液質傳區域



泛用在必須提升質傳速率的場合

- 質傳係數高
- 液體滯留量低
- 滯留時間短 (<1s)

- 分離效率高
- 設備尺寸小
- 易操作與維修
- 節能效益高



Droplet Flow



Film Flow

100G 以上的重力場

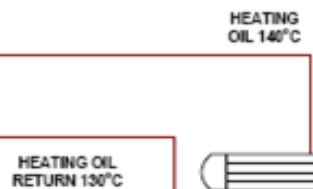
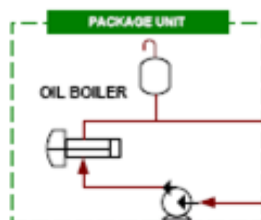
Q=50 CMD

T-901  
NACH TANK

M-901  
NACH/CS WASTE  
STATIC MIXER

E-901  
AMMONIA WASTE  
PREHEATER

C-901  
AMMONIA  
STRIPPER



NH3 GAS  
C65RH3-PFD-42  
TO C-902

AIR  
FROM ATOMS

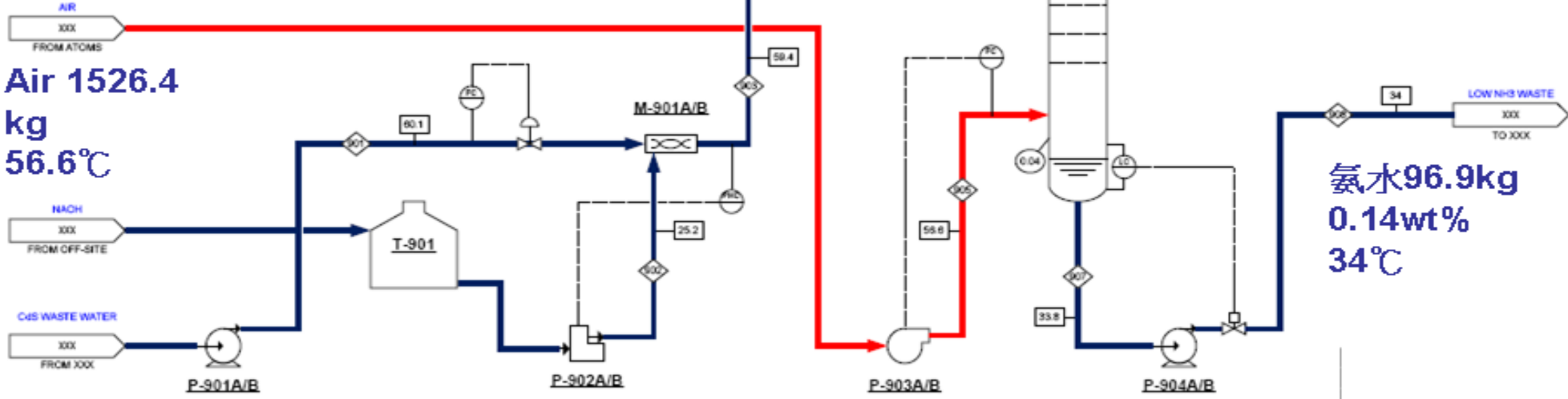
**Air 1526.4  
kg  
56.6°C**

NACH  
FROM OFF-SITE

CS WASTE WATER  
FROM XXX

**廢氨水 1,927kg  
1.01wt%  
60.1°C**

**氨水 96.9kg  
0.14wt%  
34°C**



- ◆ Material: SS316L
- DESIGN FEES: \$360,000 NTD.
  - Documents and drawing as in project scope
  - Performance test
  - Operation guidance
- Total price: \$900,000 NTD. (net of tax)

P-901A/B  
CS WASTE  
PUMP

P-902A/B  
NACH ADDING  
PUMP

P-903A/B  
AIR BLOWER

P-904A/B  
C-901 BOTTOM  
OUTLET PUMP



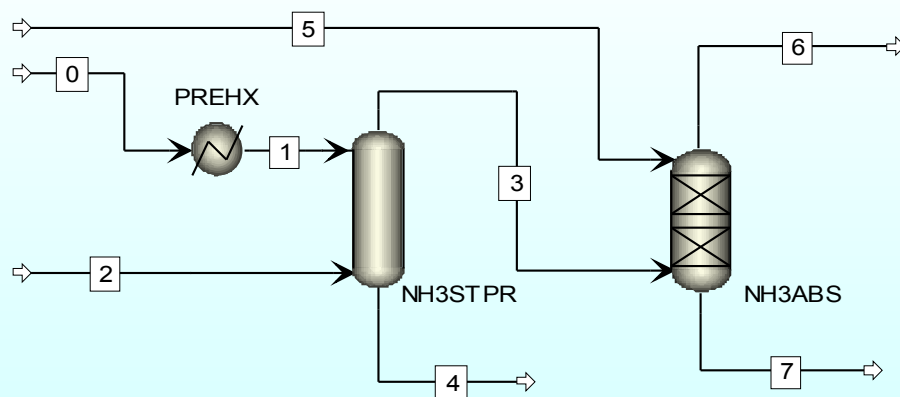
# 工研院汽提處理案例 1

薄膜太陽能電池 CBD 製程廢水

廢水氨氮濃度 10,000 mg/L

空氣為脫除流體

G/L=500，氨氮脫除率 80%





# 工研院汽提處理案例 2

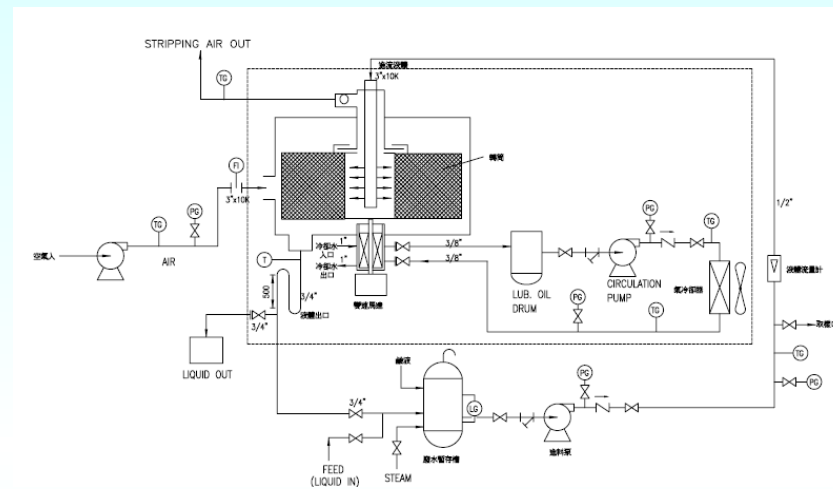
## 樹脂廢水脫氨

廢水氨氮濃度 8,000 mg/L

## 不同脫除流體測試

空氣，G/L=500，氨氮脫除率 50%

蒸氣，G/L=50，氨氮脫除率 99%



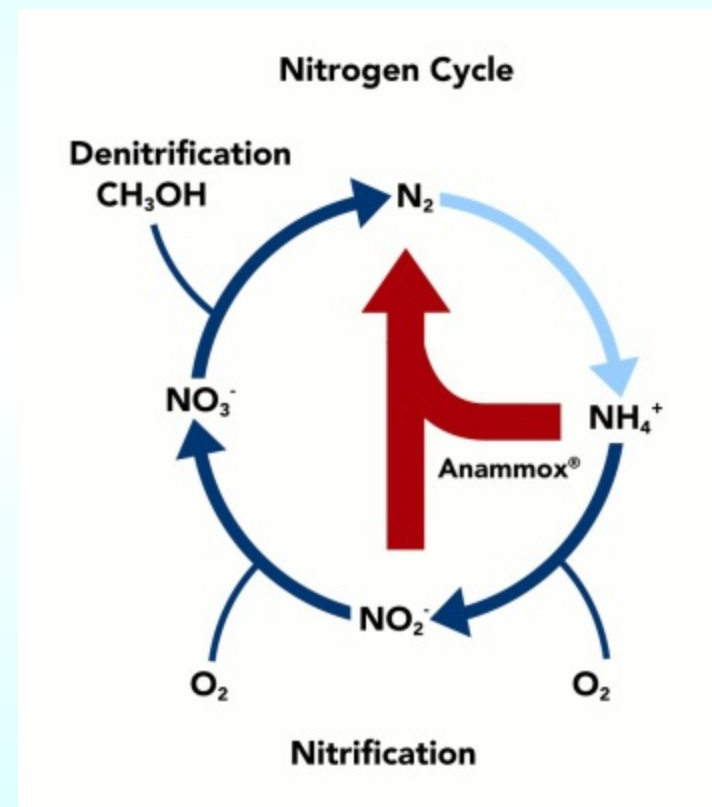


# 以物理化學方法去除氨

方法	優點	缺點
氣提 (Air stripping)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 藉由 pH 控制以移除定量之氨</li> <li>● 無毒性抑制問題</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 氨去除率受溫度影響（低溫有利於氨溶解）</li> <li>● 需將 pH 調整至鹼性，操作成本高</li> <li>● 易造成設備結垢</li> </ul>
折點加氯 (Breakpoint chlorination)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 經由適當控制，可去除所有氨氮</li> <li>● 佔地空間小</li> <li>● 低設備成本無毒性抑制問題</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 廢水其他成分可能會額外消耗氯</li> <li>● 加氯量受 pH 影響</li> <li>● 操作成本高</li> <li>● 增加 TDS</li> <li>● 可能無法符合總氮排放要求</li> <li>● 需注意控制，以避免產生 <math>\text{NCl}_3</math> 氣體</li> </ul>
離子交換 (Ion exchange)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 產生低 TDS 之出水</li> <li>● 高濃度氨再生液可進行回收</li> <li>● 易法符合總氮排放要求</li> <li>● 易操作</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 水中有機物可能與樹脂結合，造成效能降低</li> <li>● 需前處理，以避免堵塞樹脂床</li> <li>● 其他陽離子會與氨競爭吸附</li> <li>● 再生液需另行處理</li> <li>● 高設備與操作成本</li> </ul>

# 氨氮廢水處理技術

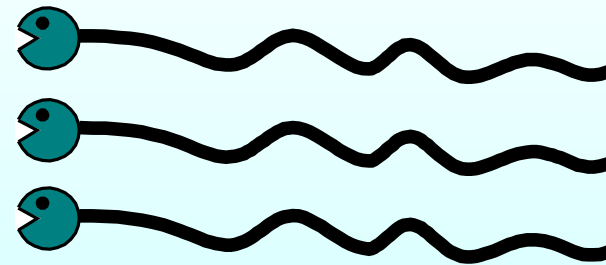
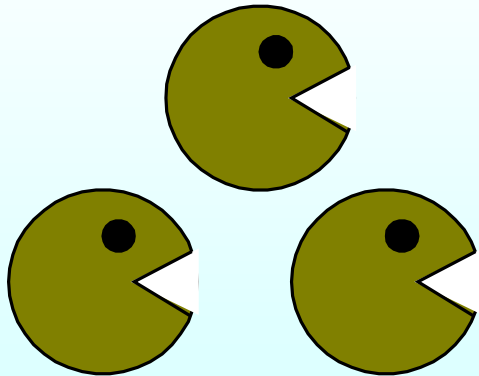
氨氮濃度	適合技術
~ 數十 mg/L	生物硝化脫硝
數百 mg/L	Anommax 汽提處理 離子交換樹脂
數千 mg/L	汽提回收 薄膜蒸餾





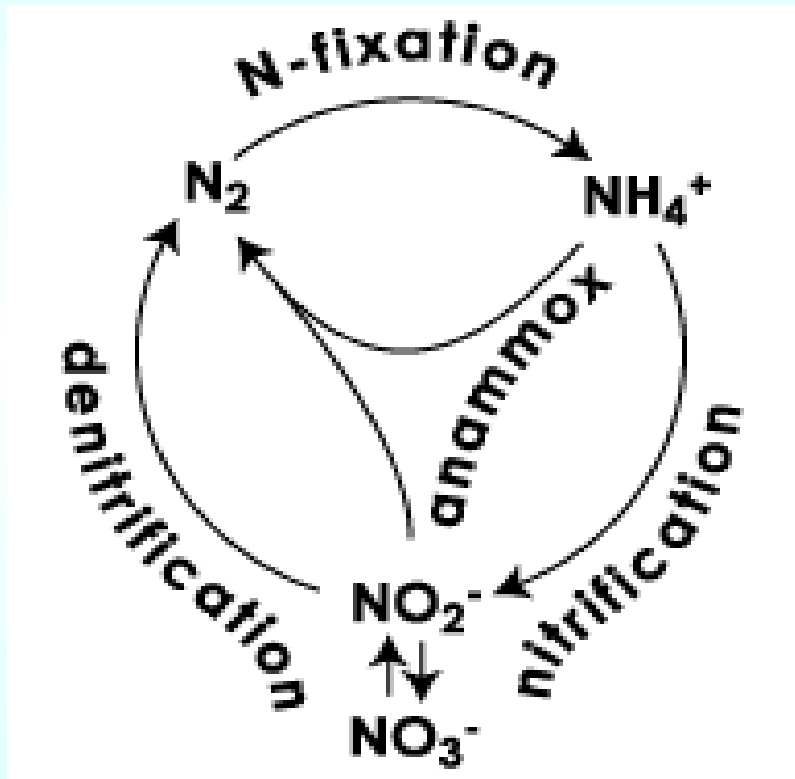
# 氨氮廢水生物

- **AO process**
  - **SBR process**
  - **Anammox process**
- 硝化脫氮程序應用
- 厭氧氨氧化程序



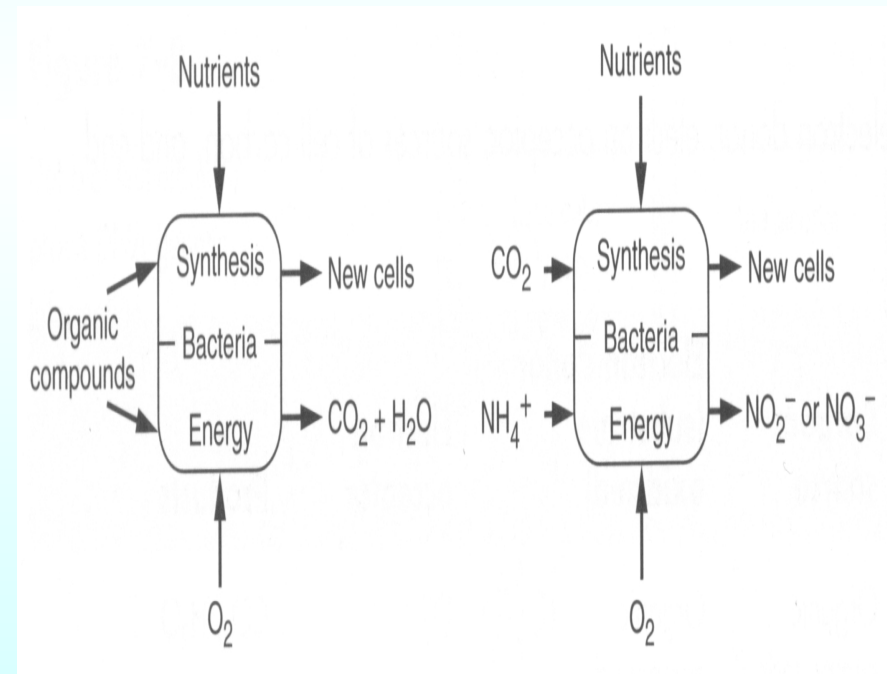
# 生物硝化原理

自然界氮的循環



- 化學自營性微生物 (Chemoautotrophs)

- 能量來源：無機物 ( $NH_4^+$ ) 氧化
- 碳源：無機碳 ( $CO_2$ )





# 硝化脫氮生物處理原理

有機氮廢水生物處理：利用微生物於無氧與好氧組合程序中，除分解廢水中有機污染物外，將氮系污染物行生化代謝作用轉為無害氮氣。

a. 主要硝化反應：



b. 適合溫度：20 ~ 35 °C

c. 溶氧：硝化菌為好氧性

DO > 2 mg/L 有利硝化作用

d. 容易受以有機物影響

COD/ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 比值愈低越適合硝化菌生長

a. 主要脫硝反應：



b. 適合溫度：15 ~ 30 °C

c. 溶氧：產生競爭效應

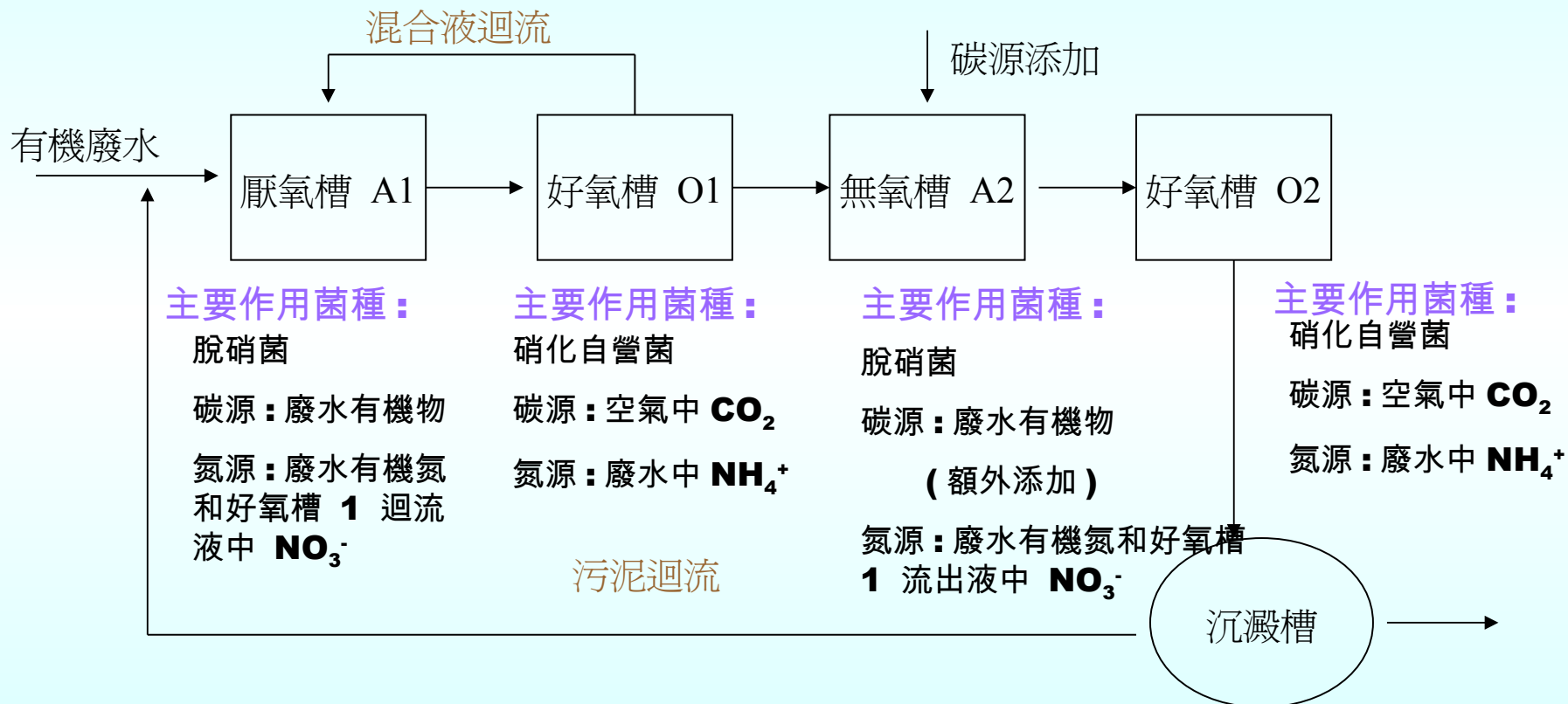
不利於脫硝作用

d. 需有機物加以反應

COD/ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > 5 較佳



# AOAO 生物系統除氮機制





# 硝化反應影響因子與應用方式

## ●影響生物硝化反應的因子

- 溫度
- pH 值
- 溶氧
- 污泥齡
- 基質濃度
- C/N 比
- 抑制性物質

## ●生物硝化程序

- 懸浮式生長 (suspended growth process)
- 附著式生長 (attached-growth process)



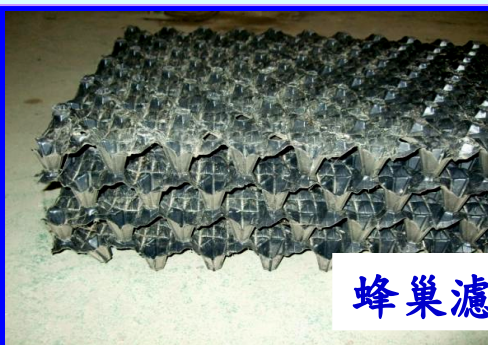
# 硝化系統優缺點之比較

系統型式		優點	缺點
合併式處理法	懸浮式生長	<ul style="list-style-type: none"> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 在單一反應槽中同時處理有機碳和氨氮。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 放流水中低濃度氨氮的標準可以達成。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 當 BOD<sub>5</sub>/TKN 比值高時，混合液體的穩定性可控制。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 對於毒性物質不具保護作用。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 操作方面僅能維持適中的穩定性。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 操作穩定性與沈澱池迴流之生物量 (biomass) 有關。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 在天氣寒冷時，需要大的反應槽進行處理。</li> </ul>
	附著式生長	<ul style="list-style-type: none"> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 在單一反應槽中同時處理有機碳和氨氮。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 操作的穩定性與沈澱池無關。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 對於毒性物質不具保護作用。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 操作方面僅能維持適中的穩性。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 放流水中氨氮濃度正常可維持在 1 ~ 3 mg/L (RBC 系統除外)。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 天氣寒冷時，在大部份的狀況下無法正常操作。</li> </ul>
分離式處理法	懸浮式生長	<ul style="list-style-type: none"> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 對於大部份的毒性物質具有良好的保護作用。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 操作穩定。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 放流水中低濃度氨氮的標準可以達成。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 當 BOD<sub>5</sub>/TKN 比值較低時，須小心控制系統內的污泥量。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 操作的穩定性與沈澱池迴流之生物量 (biomass) 有關。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 所需處理單元較多</li> </ul>
	附著式生長	<ul style="list-style-type: none"> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 對於大部份的毒性物質具有良好的保護作用。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 操作穩定。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 操作的穩定性與沈澱池無關。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 放流水中氨氮濃度正常可維持在 1 ~ 3 mg/L。</li> <li><sup>35</sup>/<sub>17</sub> 所需處理單元較多。</li> </ul>

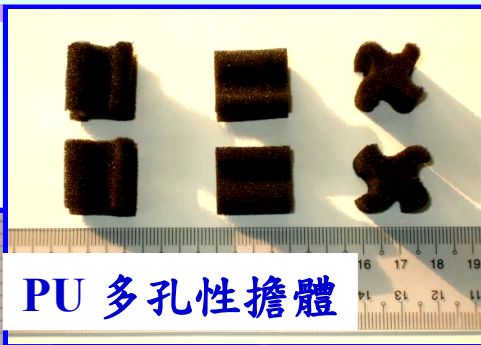


# 工業區污水廠放流水水質改善 300L pilot

## 生物硝化系統



蜂巢濾材擔體



PU 多孔性擔體



現場接觸曝氣池出流水

進流廢水貯槽



鼓風機

19 1:45PM



鹼度貯槽

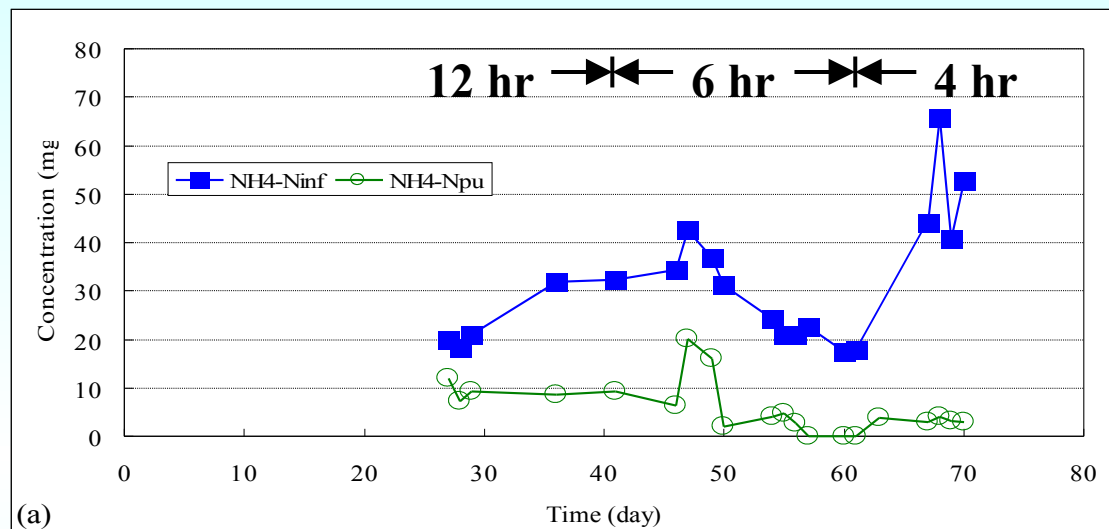


# 蜂巢濾材與 PU 擔體之材料特性比較

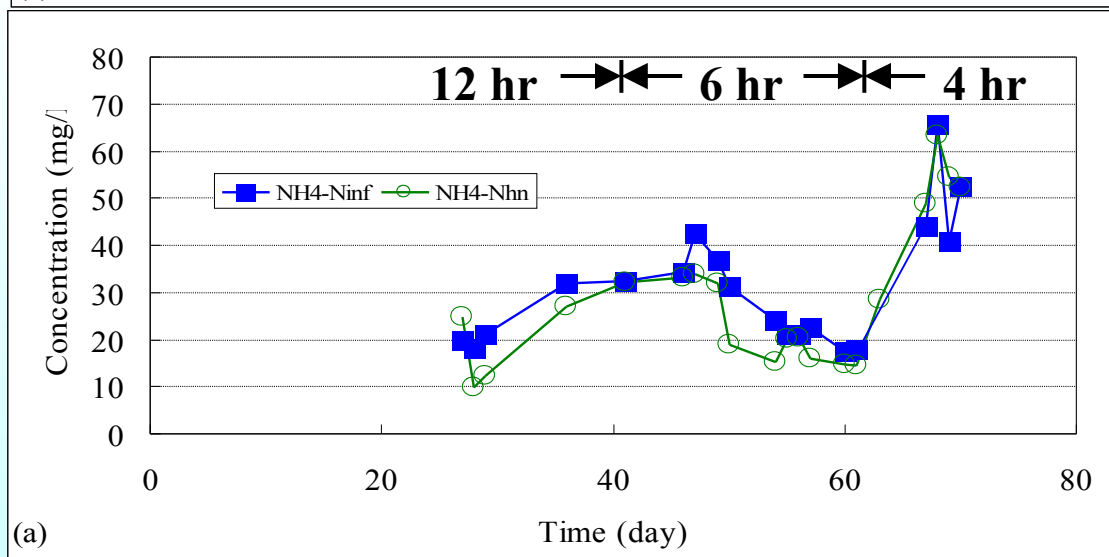
	材質	形狀	特性	單一尺寸	比表面積
蜂巢 濾材	塑膠	波浪狀	硬性材質	<ul style="list-style-type: none"><li>•60×120 cm<sup>2</sup></li><li>•0.6 mm( 厚度 )</li></ul>	120 (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )
PU 擔體	PU	扇狀	可壓縮	<ul style="list-style-type: none"><li>•2.2cm( 直徑 )</li><li>•2cm( 厚度 )</li><li>•4.5 cm<sup>3</sup>( 體積 )</li></ul>	>1000 (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )



# 模型廠氨氮去除結果



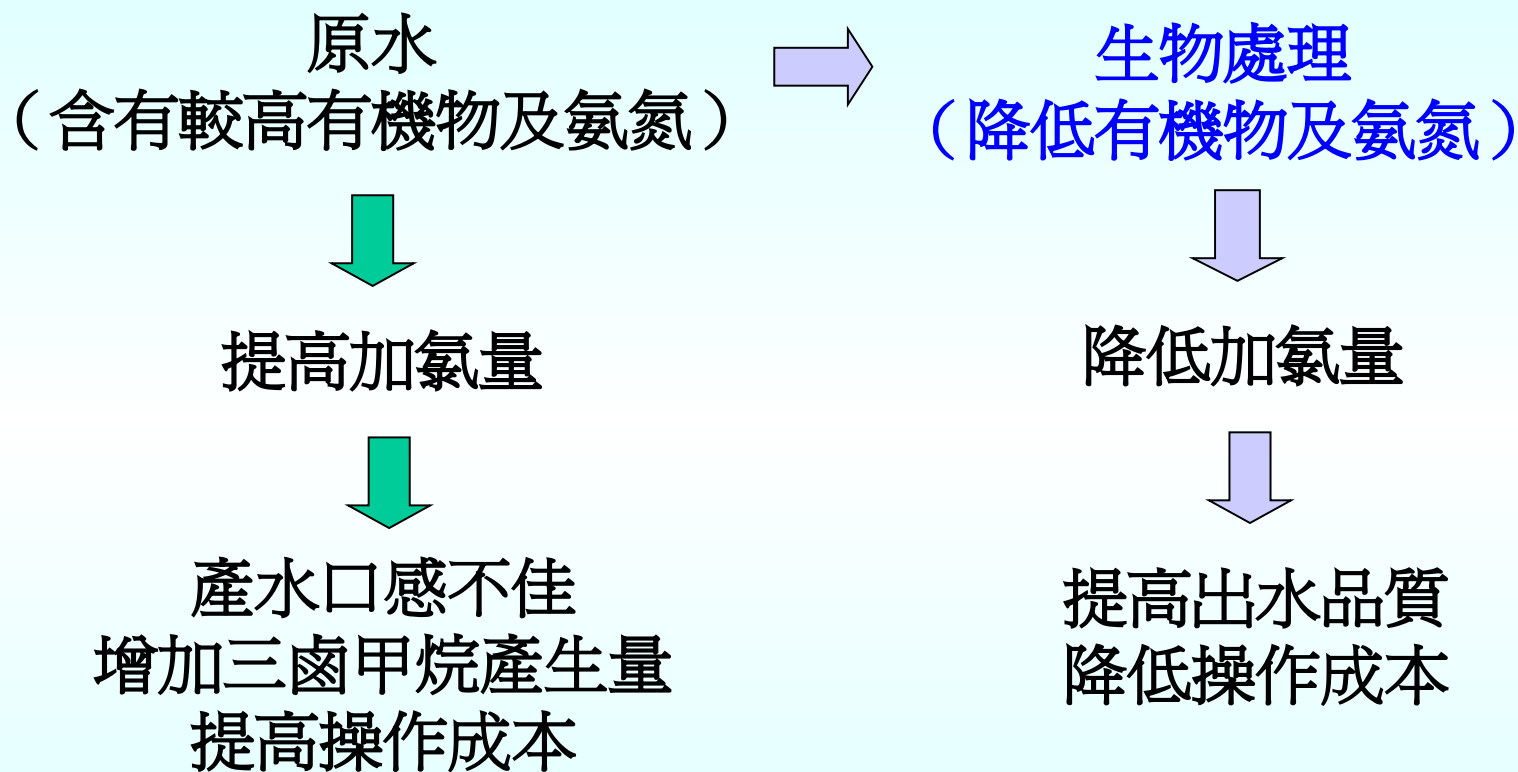
PU 多孔性擔體系統



蜂巢濾材擔體系統

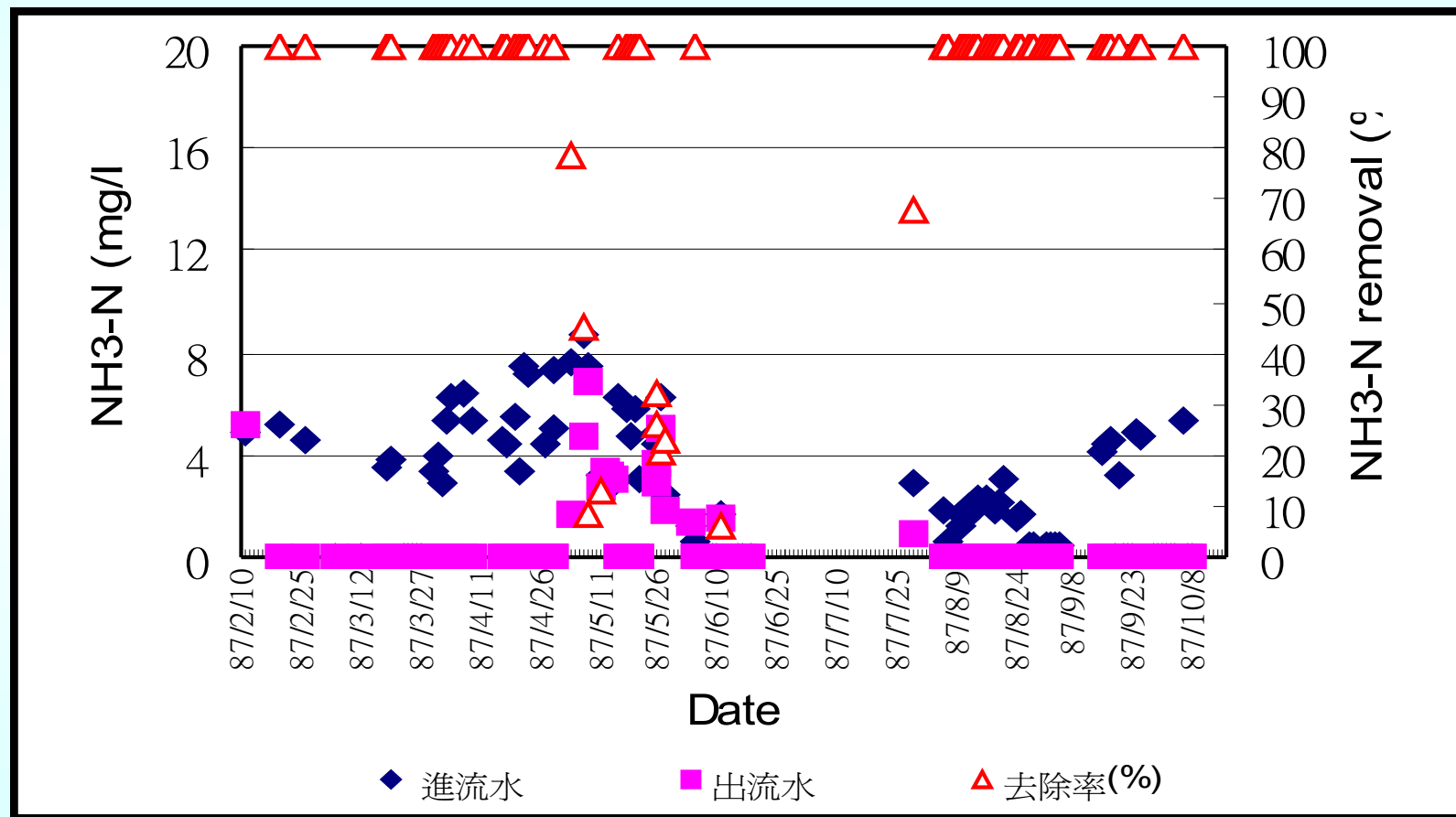


# 原水前處理





# 模廠處理結果





# 光電業氨氮廢水處理案例



# 樹谷園區納管標準

酸鹼值 PH : 5 ~ 9

水溫 (攝氏) : < 35 °C

懸浮固體物 SS : < 200 mg/L

生物需氧量 BOD : < 200 mg/L

化學需氧量 COD : < 400 mg/L

砷 As : < 0.5 mg/L

總氮 TN : < 40 mg/L (目前未管制)

總磷 TP : < 4 mg/L (目前未管制)



# 廢水水質特性

## 1. 操作時間：

工廠作業時間 24 hrs/day

本設備操作時間 24 hrs/day

## 2. 設計廢水種類：

製程含氨水洗廢水

## 3. 處理方式：

A. 生物處理：好氧生物膜硝化

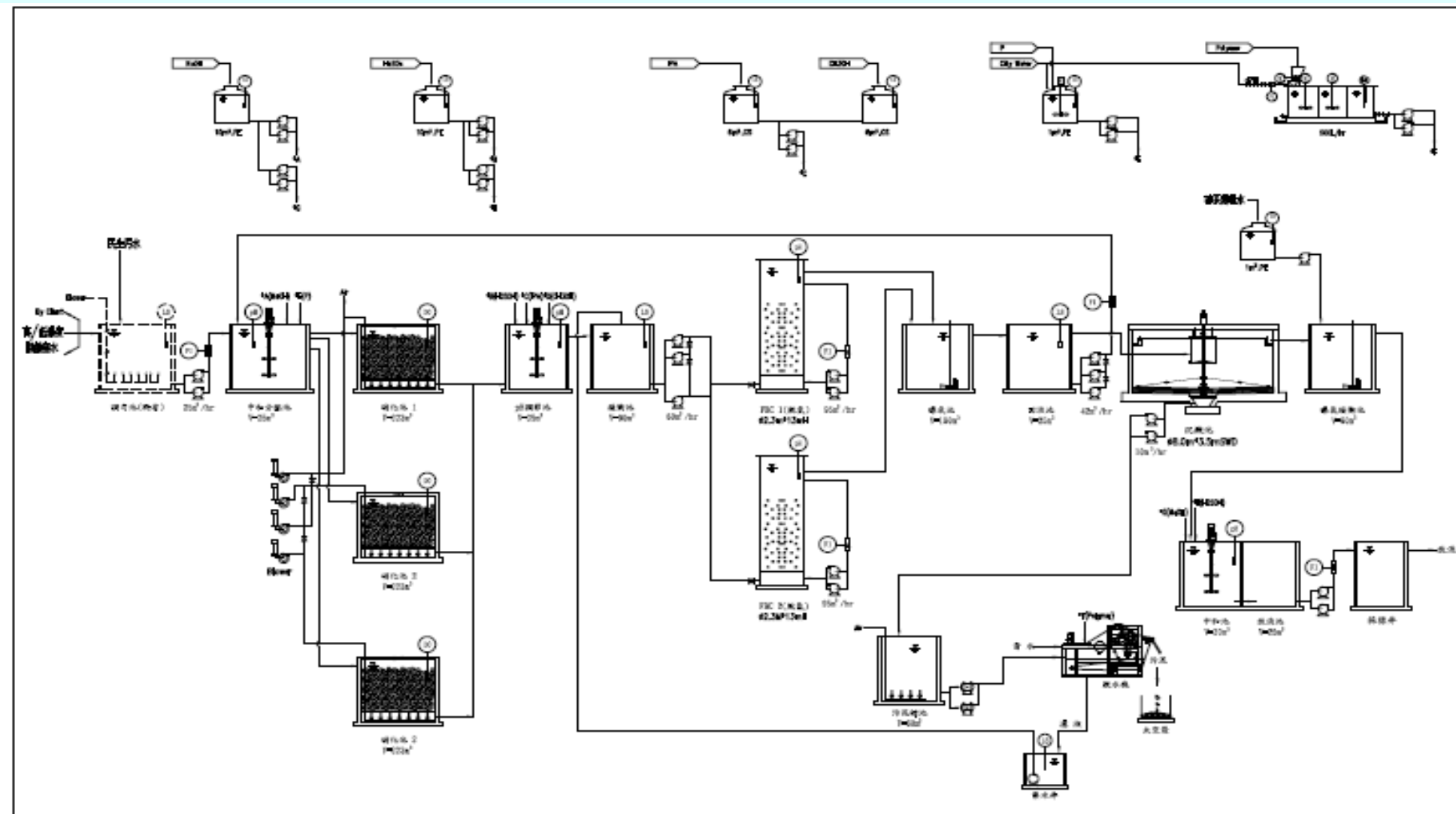
B. 流體化床脫氮

## 4. 設計原廢水水質水量：

製程含氨水 洗廢水	水量 (m <sup>3</sup> /day)	T-N (mg/l)	COD( mg/l)
	800	~500	<100



# 廢水處理流程示意





# BioNET 啓動試程規劃

試程別	水量 (CMD/ 每槽)	進流水氨氮濃度 (mg NH <sub>3</sub> -N/L)	出流水氨氮濃度 (mg NH <sub>3</sub> -N/L)	體積負荷 (mg NH <sub>3</sub> -/m <sup>3</sup> .day)	時程
1	450	50 以下	20 以下	0.07	連續 3 天低於出流水氨氮濃度 ( 20 mg/L ) 時，進行下一試程
2	450	100 以下	20 以下	0.14	連續 3 天低於出流水氨氮濃度 ( 20 mg/L ) 時，進行下一試程
3	900	100 以下	20 以下	0.28	連續 3 天低於出流水氨氮濃度 ( 20 mg/L ) 時，進行下一試程
4	1333	100 以下	20 以下	0.40	連續 5 天低於出流水氨氮濃度時，完成啟動試車



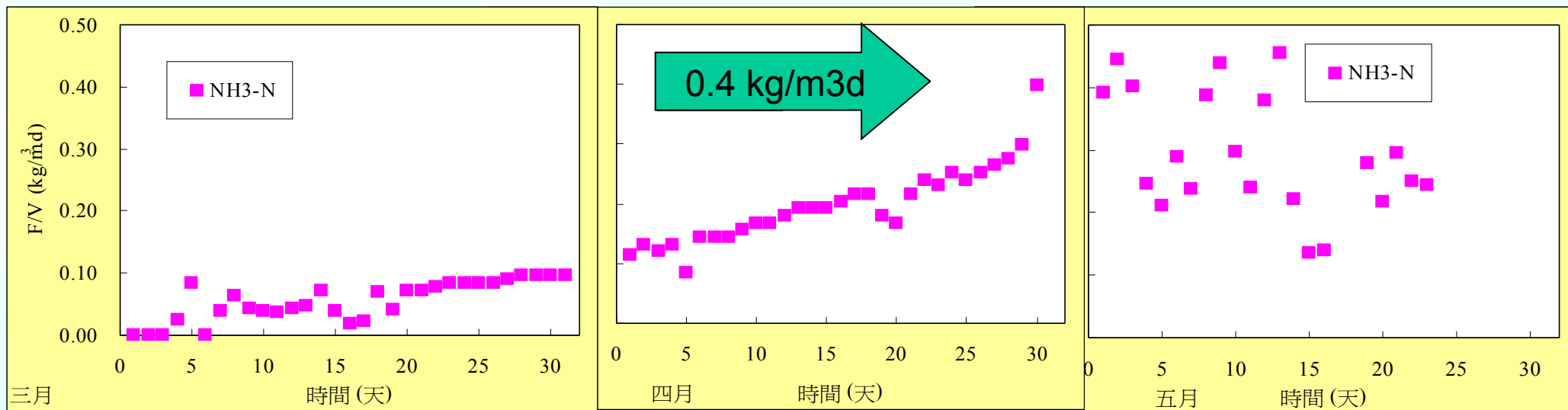
# dNFB 啓動試程規劃

週數 (week)	1	2	3	4	5	6	7
廢水量 Q(m <sup>3</sup> /day)	1350	1800	2250	2700	3150	3600	4000
緩衝池出流水 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (預估) (mg/l)	60	70	80	85	90	95	100
AFB 進流水 COD(mg/l)	180	210	240	255	270	285	300
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 處理量 (kg N/day)	81	126	180	230	284	342	400
反應槽總體積 (m <sup>3</sup> )	100	100	100	100	100	100	100
體積負荷 (kg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N /m <sup>3</sup> .day)	0.81	1.26	1.80	2.30	2.84	3.42	4.00

# 試車起動

硝化單元：

硝化池之  $\text{NH}_3\text{-N}$  體積負荷變化情形

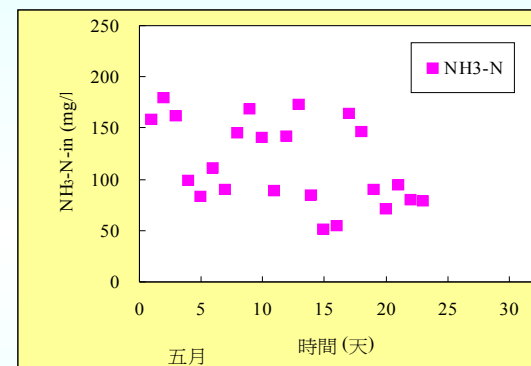
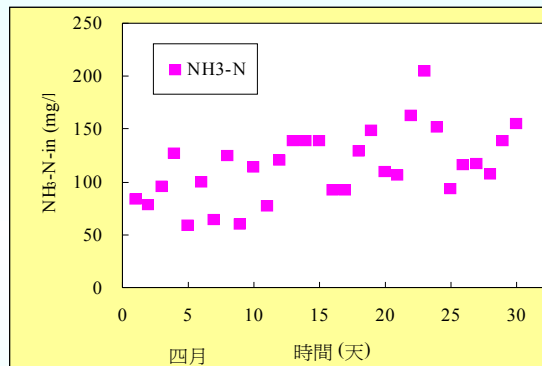
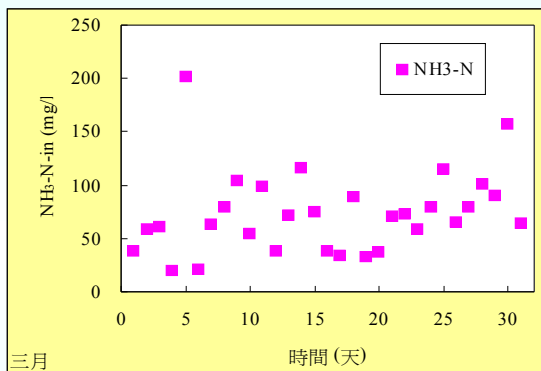




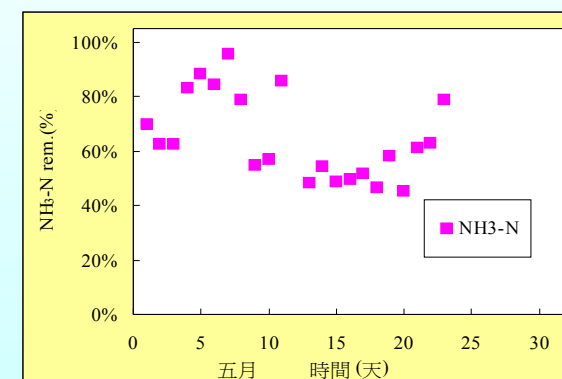
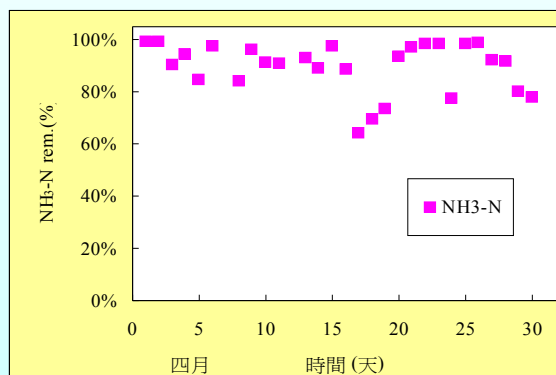
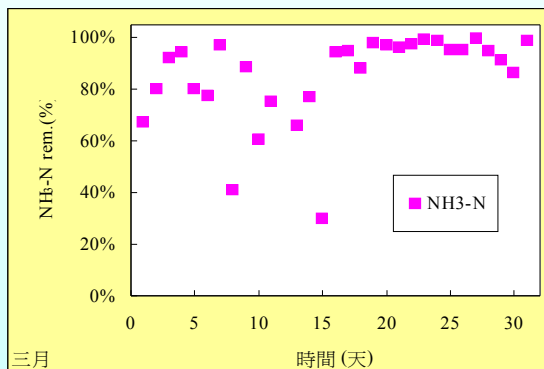
# 試車起動

## 硝化單元：

### 硝化池之 NH<sub>3</sub>-N 進流濃度變化情形



### 硝化池之 NH<sub>3</sub>-N 去除率變化情形

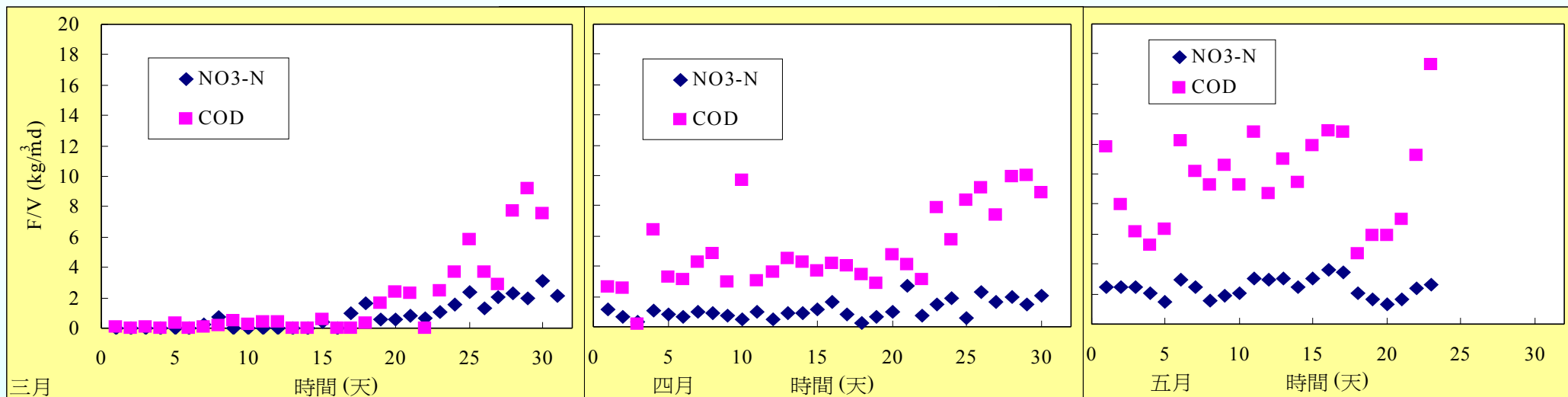




# 試車起動

AFB 單元：

## AFB 槽之 NO<sub>3</sub>-N 及 COD 體積負荷變化情形

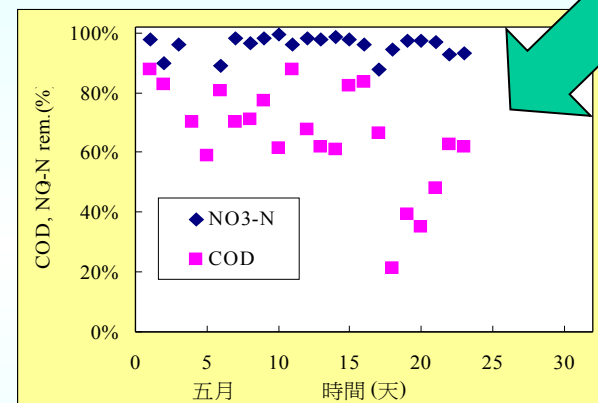
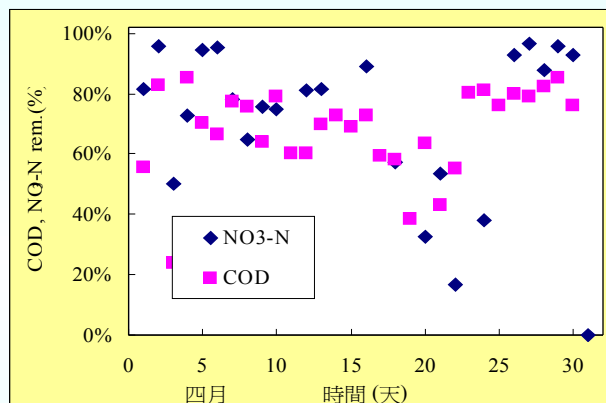
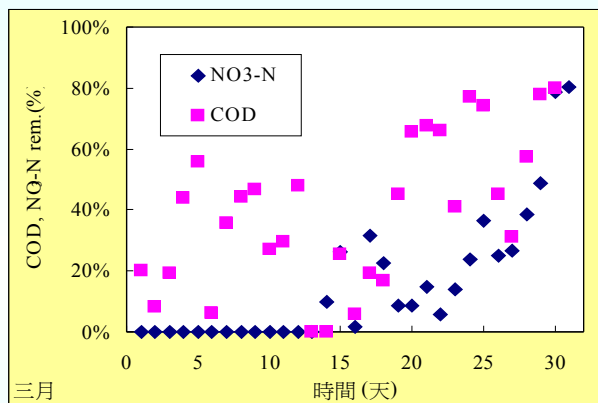




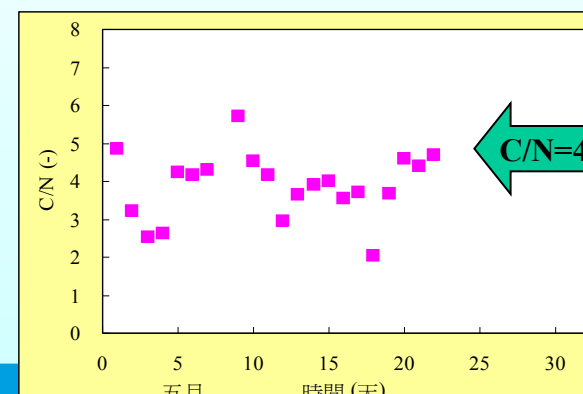
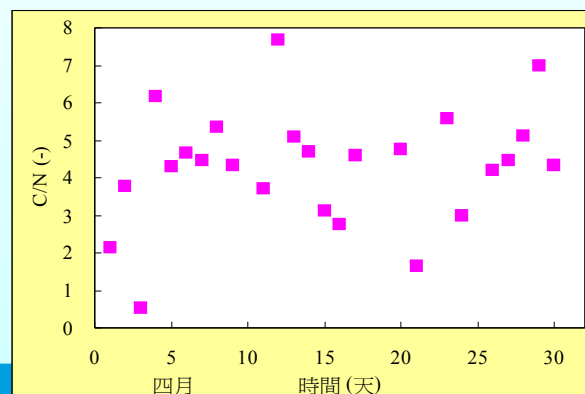
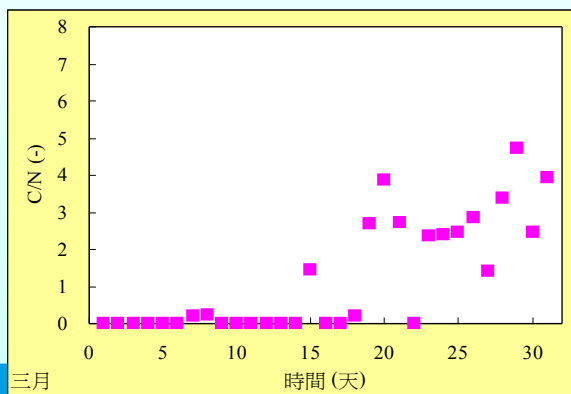
# 試車起動

## AFB 單元：

### AFB 槽之 NO<sub>3</sub>-N 及 COD 去除率變化情形



### AFB 槽之 C/N 比變化情形





# 氨氮廢水生物處理新技術 厭氧氨氧化 Anammox



# Anaerobic (Anoxic)

- ⊙ COD 還原 →  $\text{CH}_4$  (甲烷化)      **ORP : -200 ~ -300 mV**
- ⊙  $\text{SO}_4^{-2}$  還原 →  $\text{H}_2\text{S}$  (硫酸還原)      **ORP : -100 ~ -200 mV**
- ⊙  $\text{NO}_3^-$  還原 →  $\text{N}_2$  (脫硝)      **ORP : 0 ~ -100 mV**



# 水中高濃度氨氮處理方法

## With COD

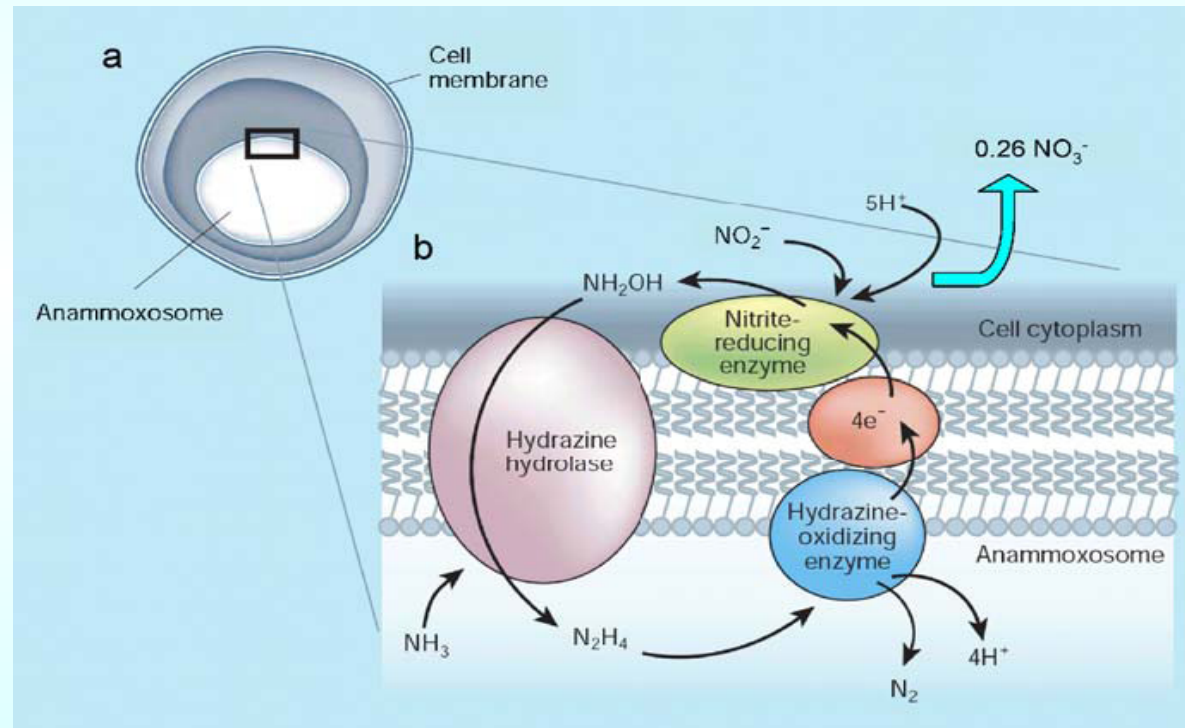
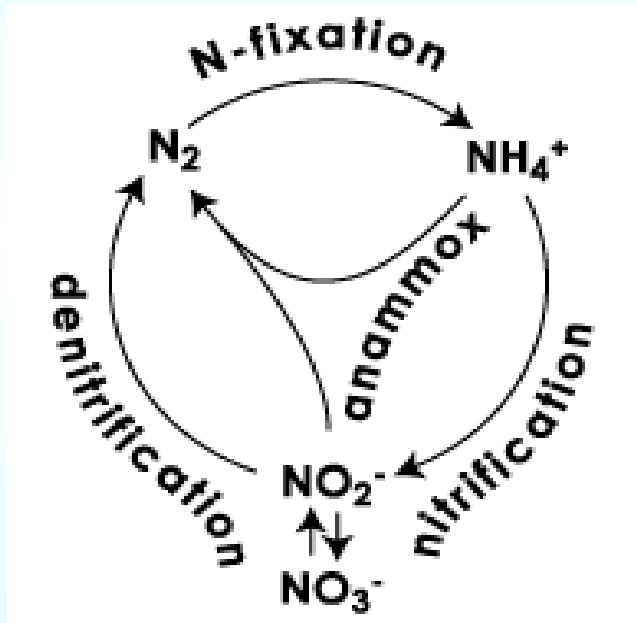
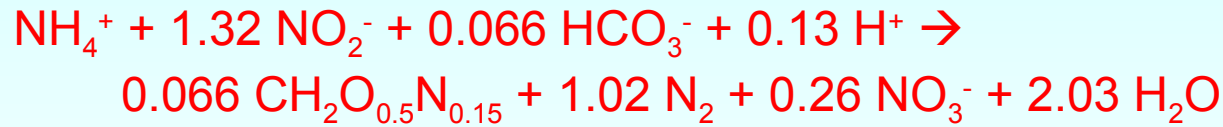
硝化 + 脫氮，須注意硝化菌與脫氮菌比生長速率

## Without COD

硝化 + 脫氮，外加碳源

半硝化 + Anammox 反應

# 厭氧氨氧化技術原理



Ahn et al. (2006) Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. *Process Biochemistry*



# Anammox 微生物特性

## 菌屬

*Candidatus Brocadia anommoxidans*

*Candidatus Kuenenia stuttgartiensis*

*Candidatus Scalindua sorokini*

**Others**

自營性微生物

氧氣會抑制厭氧氨氧化微生物生長，生長條件為無氧 / 厭氧

**Doubling time 約 11-14 天**

Fuji et al. (2002) Journal of Bioscience and Bioengineering



# Anammox 技術優勢

- **Reduction of oxygen supply**  
節省操作成本，減低能源消耗
- **Need not to supply external carbon source for denitrification**  
不需添加碳源，符合高科技廠廢水特性
- **High nitrogen removal rate under high cell concentration of anammox bacteria**  
高效率
- **Can apply for wastewater with high ammonium concentration ( low C/N ratio )**  
符合高科技廠廢水特性



# Anammox 缺點

自營菌，生長緩慢

工程化啓動過程有困難

如何保留有效污泥爲工程化重要目標

絕對厭氧（氧氣有抑制性）

需要去除氧氣

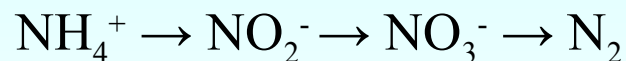
需要亞硝酸氮共同參與反應

前處理單元

操作溫度較高（ 25-35 °C ）

# Anammox 未來潛力

- 傳統硝化脫氮 (須外加  $O_2$  & 碳源)

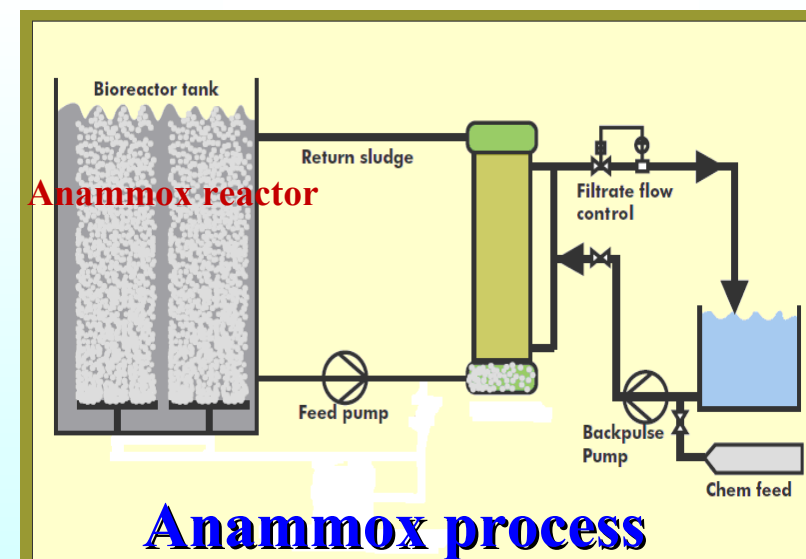
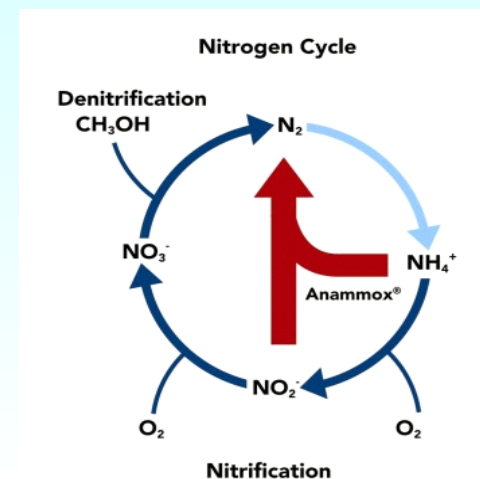


- 遭遇問題

- ✓ 傳統生物硝化程序，高耗能、佔地面積大、需額外添加碳源
- ✓ 低 C/N ratio ( $C/N < 0.5$ ) 廢水，如高科技產業 / 石化 / 染整產業廢水等，無法採用適合生活污水 ( $C/N$  約為 5) 之傳統方式
- ✓ 現有處理未考量水資源回收

## □ 解決方案 – 厭氧氨氧化技術 (Anammox)

- 不須額外添加碳源且至少可節省 25 % 曝氣量，操作成本低
- 減少反應槽體積至少 50 % ，初設成本低
- 系統反應不排放  $CO_2$  ，減碳功效良好
- 配合薄膜單元運用，增加水回收量

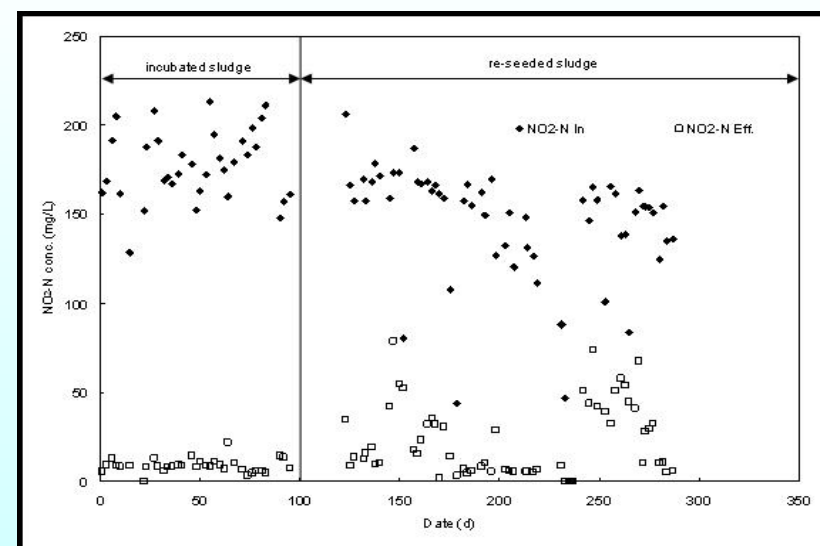
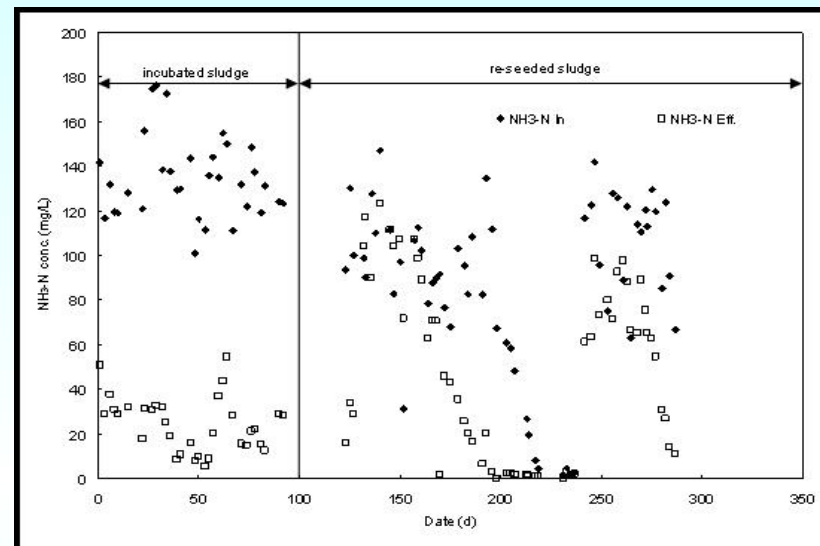


## Anammox process



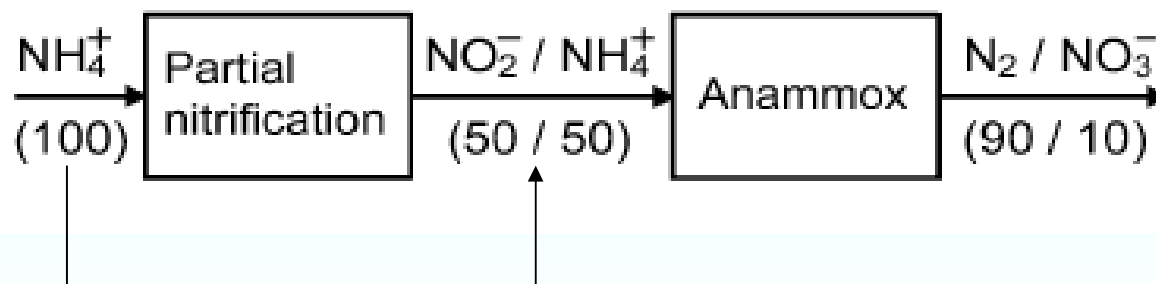
# 實驗室測試結果

- 模擬 150 mg/L 氨氮與 160 mg/L 硝酸氮進行連續試驗
  - 氨氮去除率可達 80-85 %
  - 硝酸氮去除率可達 80-90 %
  - 總氮去除率約 75 % (副產物為硝酸氮)

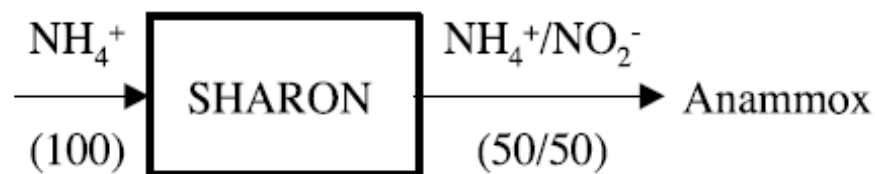


# 厭氧氨氧化工程化應用方向

- 半硝化 ( **partial nitrification** ) + Anammox



- SHARON process** + Anammox



- CANON process**

– Sharon process 與 anammox 於單一反應槽內完成反應



# 半硝化前處理關鍵問題

- 硝化反應為兩菌屬共同作用
  - **First step: ammonia oxidation bacteria (AOB)** 將  $\text{NH}_3$  氧化成  $\text{NO}_2^-$  ；
  - **Second step: nitrite oxidation bacteria (NOB)** 將  $\text{NO}_2^-$  氧化成  $\text{NO}_3^-$  。
- 抑制 NOB ，增加 AOB 活性為半硝化之關鍵
- 重要控制參數
  - pH
  - DO
  - Temperature (Jubany et al. 2010, Water Research)
  - Free ammonia (Park et al. 2010, ES&T)



# Anammox 關鍵問題

- 微生物生長緩慢
  - 有效植種為加速系統成功之關鍵
  - 如何保留 anammox 微生物為系統長期操作指標
- 可運用技術
  - 流體化床形式 (van der Star et al. 2007, Water Research)
  - 擔體： **MBBR** (Tal et al. 2003) ； **Sponge**
  - 固定床：不織布 (Fuji et al. 2002) ； 濾材
  - **MBR**



# 大綱

1. 前言（氨氮廢水特性介紹）
2. 氨氮廢水回收技術介紹與實廠案例
3. 氨氮廢水處理技術介紹與實廠案例
4. 結論與建議



- 高濃度氨氮廢水可考慮以氨水形式回收，後續資源化用途較廣。
- 現行硝化脫硝生物處理技術，已可妥善處理中低濃度氨氮廢水，然若考量土地需求與操作成本，可搭配其他物化技術共同處理。



謝謝聆聽  
敬請指教