

# 氨氮廢水處理與回收技術及案例

張冠甫\*、徐樹剛\*\*、黃盟舜\*\*、李茂松\*\*、張王冠\*\*\*

## 摘 要

氨氮為造成我國水體水質不良之主因之一，由於民眾環保意識逐漸抬頭，因此環保署對於各產業放流水之氨氮管制日趨嚴格。目前已受到管制規範之產業包含高科技業(光電業、晶圓製造與半導體製造業、科學工業園區)、石化產業、化工產業等，管制濃度自10-150 mg N/L不等，主要管制濃度差異在於是否為水源水質保護區、新設廠/既設廠與高氮/低氮製程等。管制標準之公告與實施，對於上述相關產業將產生重大影響。各產業之氨氮廢水排放因製程不同而有相當差異，如氨氮濃度高低，是否同時含有有機物/有機氮等，同時，處理程序選擇上又涉及到用地大小與操作可行性等問題，對於處理程序的選擇上相較於一般有機物之處理需考量的因子較多。目前常用有效之氨氮廢水處理方法依據操作原理的不同，可區分為物理處理(回收)、化學處理與生物處理等方式。本文就目前之氨氮廢水處理方法與原理進行說明，並整理實際案例介紹，期能提供各產業處理程序選擇以及應用之參考，共同解決氨氮廢水處理問題。

【關鍵詞】氨氮廢水、氨水回收、硝化脫氮

---

\*工業技術研究院 材料與化工研究所 水科技研究組 主任

\*\*工業技術研究院 材料與化工研究所 水科技研究組 資深研究員

\*\*\*工業技術研究院 材料與化工研究所 水科技研究組 副組長

## 一、前言

氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )屬於普遍性人為之污染物質，其排入水體會增加承受水體之生物毒性，且消耗承受水體中之溶氧而使得水體環境受到傷害。由於近年來全球自然界之氮平衡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。在水體之影響部分，於地下水、自來水以及天然水體等皆會造成危害，如優養化與相關健康疑慮等問題。根據環保署之調查報告顯示(圖1)，我國氨氮廢水排放量中27.7%來自科學園區，24.8%來自石化產業，17.4%來自石化專區，10.6%則來自化工業，上述產業所貢獻之氨氮排放占全國可管制總量之80%左右。因此，環保署針對上述產業進行優先管制作業，管制濃度範圍介於10-150 mg N/L，主要管制濃度差異在於是否為水源水質保護區、新設廠/既設廠與高氮/低氮製程等(管制標準詳環保署所公告各產業放流水標準)。

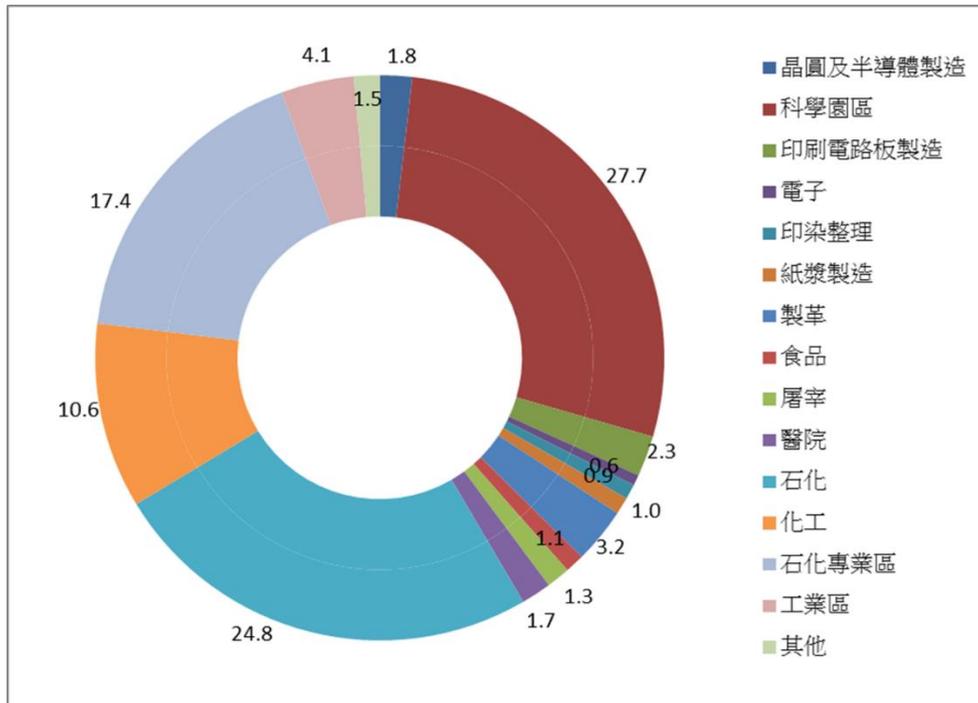


圖1 我國氨氮廢水排放各產業貢獻分布圖[資料來源：環保署]

由於氨氮放流水管制標準為新增修之法案，對於各產業之既設廠而言，主要面臨之問題為廠區內用地不足，無法增設或擴建大規模氨氮廢水處理程序或單元。造成處理程序選擇上需考量用地較小之方案或就現有處理程序上如何增加去除氨氮之功能為優先。

氨氮廢水之處理，根據不同之操作原理可以分為物理處理(回收)法、化學處理法與生物處理法等。在選擇各種不同處理技術之原則，通常以廢水中氨氮濃度

為選擇基準，氨氮濃度大於1 %以上優先以物理回收方式為主；1,000 mg N/L (0.1 %)-1 %可以直接回收或提濃後回收方式為主；數百-1,000 mg N/L可選擇之技術較多，如生物處理之厭氧氨氧化技術、化學沉澱/結晶法、氣提法、吸脫附回收法等，需就用地大小與操作可行性作相關評估；氨氮濃度小於100 mg N/L一般常用生物處理法與化學處理法(參考圖2)。在操作成本與用地需求之比較部份，由於各技術應用之濃度範圍不同較難有相同基準之比較，但就一般廢水處理之通則來看，操作成本最低為生物處理法，其次為物理處理法，最高為化學處理法；用地需求部分最低為化學處理法、其次為物理處理法，最高為生物處理法。

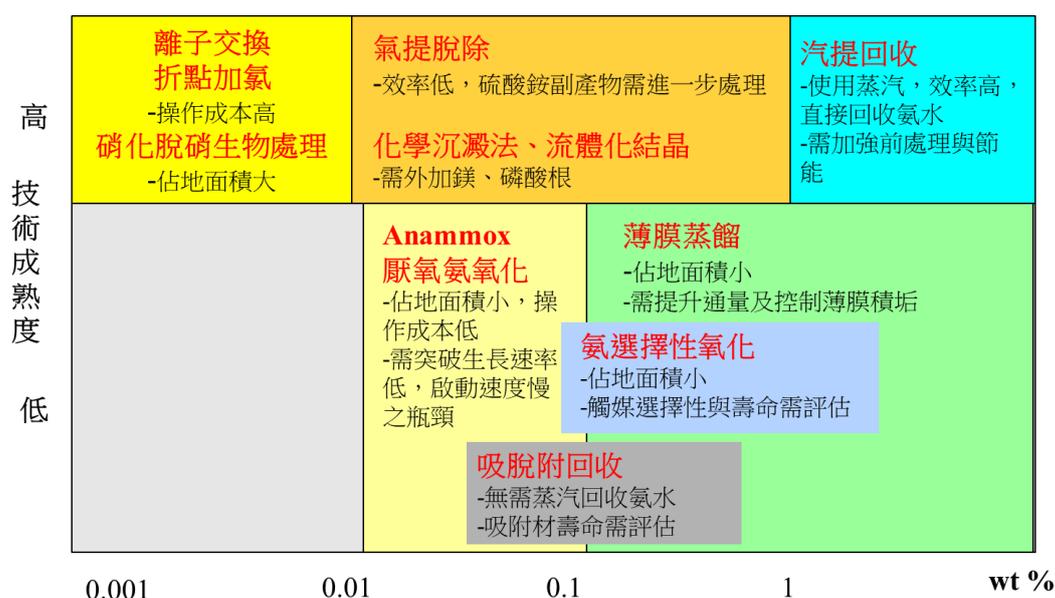


圖2 各種氨氮廢水處理技術應用濃度範圍

由上述處理技術分類與適用範圍可以粗略進行各技術於產業應用區塊，建議之通則說明如下：

1. 製程端產出之高濃度、低水量之含氨氮廢水(液)優先以物理處理(回收)技術應用為主，除可降低後續處理程序之氨氮濃度外，也可回收高品質之氨水降低原物料使用量。
2. 各股廢水匯流後之低濃度、大水量之含氨氮綜合廢水，可視場地充足與否與是否含有機物濃度等擬定處理程序：
  - (1) 場地不足，建議以化學處理程序作為首要評估對象；
  - (2) 場地充足且含有機物濃度，建議可以傳統生物硝化/脫氮程序因應，考量重點為有機物濃度是否足夠進行生物脫氮反應；

(3) 場地充足、有機物濃度不足，可以考量生物自營性脫氮程序，如厭氧氨氧化技術等。

以下各章節，將就物理處理(回收)、化學處理以及生物處理方法進行簡要原理說明並提供案例介紹，提供各產業氨氮廢水處理程序之選擇與參考。

## 二、物理處理(回收)技術與案例說明

氨氮溶於水中時會以2種形態存在，包含離子銨( $\text{NH}_4^+$ )與分子氨( $\text{NH}_3$ )。此2種型態之存在比例，主要以水溶液之pH值以及溫度之影響最大。通常來說，pH值越高、溫度越高則氨之比例會逐漸增加，如pH值10.0，溫度 $40^\circ\text{C}$ 時，分子氨比例可達99%以上(圖3)。因此，可以透過pH值與溫度之調整，有效將水中之氨氮完全轉化為分子氨，然後將其從水相移除並冷凝後得到高純度與高濃度之氨水，以進行回收。

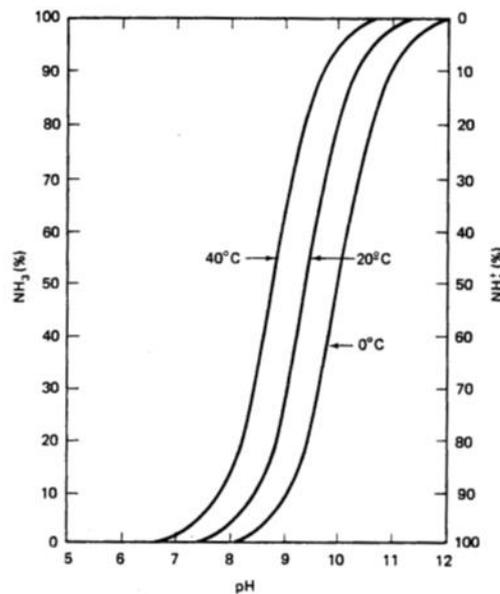


圖3 不同pH值條件與溫度下銨離子與自由氨分配比例

由上述原理可知，藉由化工程序之蒸汽汽提方法，搭配pH值之調整，可以有效將水中之氨氮轉化為分子氨後，再以冷凝方法獲得高濃度與高純度之氨水。一般常用之化工程序包含蒸餾與超重力填充床等；而近年來也開發薄膜蒸餾(Membrane distillation, MD)程序藉由薄膜之選擇性分離達到與蒸餾相同之結果。以下將就蒸餾與MD程序進行案例說明。

### 2.1 蒸餾回收氨水案例

利用蒸汽氣提處理回收高濃度氨氮廢水是最理想的方法，一般氨氮脫除塔的設計係利用蒸汽直接噴入氣提塔中，與廢水接觸，從而在塔頂帶出其中的氨，再透過冷凝形成高濃度與純度之氨水，以降低原水中之氨氮濃度。蒸汽脫氨是一種標準的氣提過程，壓力越低，對氨的脫除率越高。因此可以將要進入蒸餾塔底部的蒸汽，先進入一個噴射真空器，噴射真空器的低壓吸入端則為脫氨塔塔底廢水，這會對塔底廢水造成一個真空環境，使其內含的氨進一步氣化，然後被蒸汽帶走。

在進行氣提回收氨水過程當中，最重要之考量因子為節能。因此，如何高效率的利用蒸汽為技術之關鍵。依據工研院團隊的經驗，透過蒸汽噴射器之運用，使要進入蒸餾塔的工作蒸汽先進入蒸汽噴射器，負壓吸入端連接到高溫廢水出口暫存槽，再進入蒸餾塔。可以有效降低蒸汽需求量並增加氨脫除之效率(圖4)。

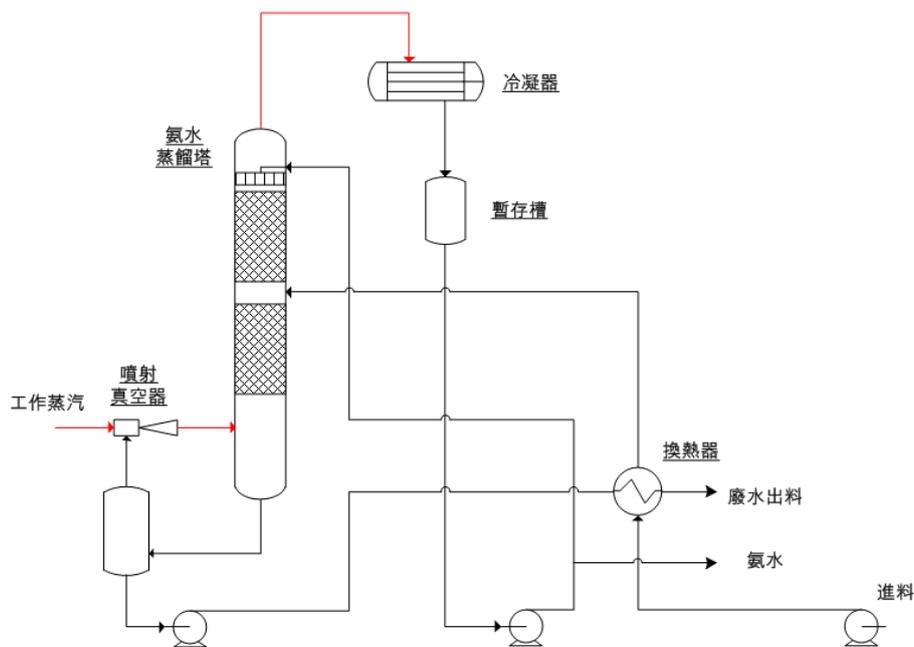


圖4 使用蒸汽噴射器的氨蒸餾系統流程

工研院團隊根據Aspen plus軟體計算結果顯示，以0.7 %氨氮廢水2.5 ton/h流量進行推估，蒸餾塔需要6板以上之理論板數；透過熱交換器回收熱量與蒸汽噴射器之運用情形下，可以產出20 %之氨水87 kg/h，回收率 > 98 %；操作成本以蒸汽為主要費用來源，約12,000 NTD/d；但若回收之20 %氨水費用以9 NTD/kg預估時，回收氨水的價值約19,000 NTD/d，具有相當效益。上述原廢水之氨氮濃度僅約0.7 % (約7,000 mg/L)，若原廢水之氨氮濃度提高至6 %時，扣除蒸汽成本後每年回收氨水的效益可達4,000萬元左右。

因此，若製程端之高濃度含氨氮廢水(液)利用蒸餾回收技術回收氨水時，確實可以有效降低後端氨氮廢水處理單元之負荷，同時也可以藉由回收氨水達到相當效益。

## 2.2 薄膜蒸餾(MD)技術

薄膜蒸餾程序(MD)進行氨氮廢水處理(回收)之主要機制是添加液鹼使pH值提高，讓離子態氨氮形成分子態氨氮而通過疏水性薄膜，達到分離及濃縮效果，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，通過薄膜到另一端，再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，用水吸收則形成氨水(圖5)。由於其操作原理僅需相對低溫的環境，理論上可以導入廠內既有的廢熱，藉由熱交換器之運用，達到處理與回收之目的。因此相較於2.1節之蒸餾程序上較為節能。但由於屬於薄膜技術之運用，且其廢水直接與薄膜接觸，在長時間操作下，易導致薄膜積垢(fouling)、結垢(scaling)、潤濕(wetting)或損害，而使系統效能降低與操作成本增加，因此需針對前處理與再生程序加以優化。

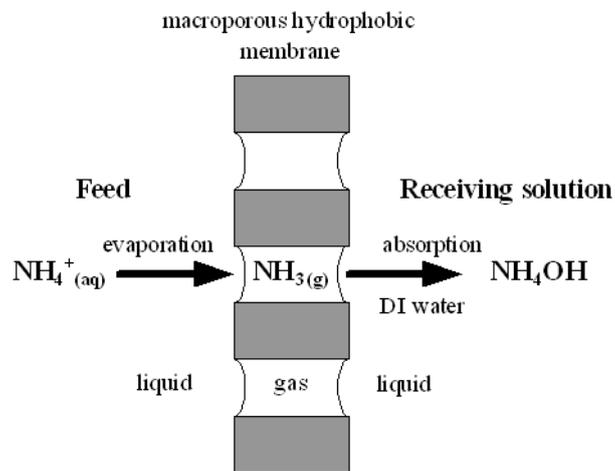


圖5 薄膜蒸餾氨氮分離/濃縮機制示意圖

目前薄膜蒸餾程序運用於氨氮處理上多為實驗室級之測試結果，實廠應用的案例目前僅國內知名電子廠內有使用。以下僅就工研院團隊實驗室結果進行案例說明。工研院團隊已建立實驗室級之薄膜蒸餾系統，針對實際光電產業之高濃度氨氮廢水(約7,700 mg N/L)進行處理評估驗證，操作溫度為常溫(約30 °C)，將pH值調整至12，薄膜則使用商用之疏水性中空纖維膜。測試結果顯示，於4小時之操作時間下，原水氨氮濃度由7,700 mg N/L降低至

340 mg N/L，去除效率可達95 %。因此薄膜蒸餾程序確實可以針對廢水中之氨氮進行有效的處理與回收，相較於其他氨氮廢水處理與回收技術，最大優勢在於佔地面積小，但未來於產業化廣泛應用的考量上，仍須提升通量及控制薄膜積垢。

### 三、化學處理技術與案例說明

氨氮廢水利用化學處理方式進行處理時，有2方案可供選擇。於氨氮濃度較低之條件下(數十mg N/L)可以較簡單之折點加氯法將之轉換為氮氣達到去除之目的；而中高濃度之氨氮廢水，則可以選擇磷酸銨鎂沉澱或結晶法，將氨氮形成固體物後達到去除之目的。折點加氯法原本主要作為自來水消毒之程序，可產生一至三氯氨作為消毒之氧化劑使用。而繼續添加氯後，則可將氯氨繼續氧化成氮氣去除。依此原理推估，理論之氯、氮質量比約為7.6:1，然而實際水中存在有其他物質會消耗氯之用量，如有機物等。因此，操作上建議之加藥比約為10:1較為合適。因此，若氨氮濃度過高時，相關操作成本過高，不建議使用。

磷酸銨鎂之混凝與結晶程序，為另一有效之氨氮廢水化學處理方法。含氨氮之廢水，藉由磷酸與鎂離子之添加，形成磷酸銨鎂固體物質後去除。其化學反應式如下：



一般來說，以化學混凝程序進行磷酸銨鎂處理時，易產生大量磷酸銨鎂膠羽，造成處理成本上增加。因此，結晶方式處理時可產生磷酸銨鎂晶體，含水率通常約10 %左右，具有極大之污泥清運優勢。要形成結晶之反應器，一般以流體化床結晶法(Fluidized bed crystallization, FBC)為主。此方式處理雖然可以有效解決氨氮廢水問題，但於操作上由於須添加鎂與磷酸等物質，不僅提升操作成本，同時若氨氮濃度不穩定時，會影響加藥量，使得操作方面需要相當嚴謹之控制，始可達到較高之去除效率。

工研院團隊曾於某肥料工廠設置一流體化床結晶系統，處理氨氮廢水濃度約185 mg N/L之廢水。經添加 $\text{MgCl}_2$ 與 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 等藥劑，並進行pH控制後，可以有效將原廢水中之氨氮濃度去除至30 mg N/L以下。所產生之結晶體約為1 mm之結晶物，再經由分析，發現 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量約5.1%，Mg含量約8.6%及 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量約30.6%，推估 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 純度達89%，可資源回用當肥料使用。

此案例之操作成本為每去除1 kg氨氮需添加藥品費用約150 NTD，同時可產

生9.93 kg之磷酸銨鎂晶體，若氮磷複肥之單價為8 NTD/kg，則可產生約80 NTD之回收效益。相較於傳統化學混凝程序，大大降低了處理成本。由上述結果顯示，磷酸銨鎂結晶法可有效運用於氨氮廢水處理，同時並產生高純度之磷酸銨鎂結晶物以進行後續再利用。

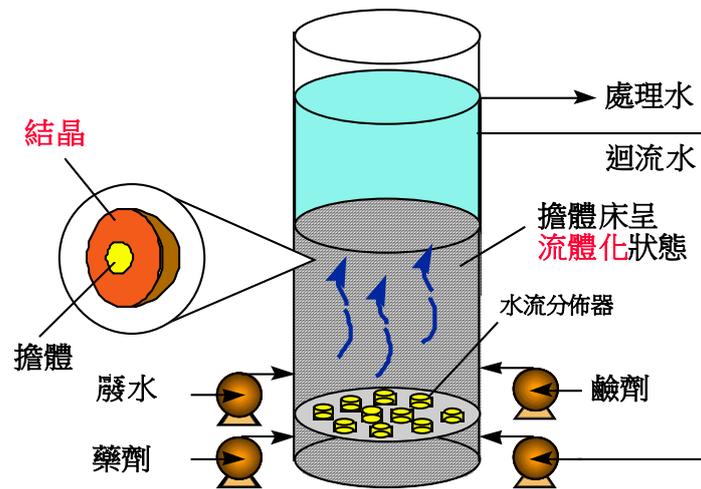


圖6 流體化床結晶法示意圖

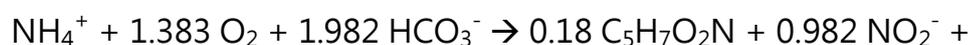
#### 四、處理技術

生物處理程序主要各種不同種類之微生物族群將水中之氨氮進行氧化與還原等生理代謝作用，其過程中氨氮之轉換包含亞硝酸氮、硝酸氮等，最終處理後之產物通常為氮氣(N<sub>2</sub>)。一般來說，生物處理程序之應用主要依據自然界的氮循環為基礎，將其中各參與代謝反應之微生物以工程化方式大量培養於反應槽中，使其發揮應有的功能達到去除氨氮之目的(圖7)。

圖7顯示了目前常用之氨氮廢水處理技術之反應途徑，其中外圍自NH<sub>4</sub><sup>+</sup>開始之反應包含：

##### 3. 氨氧化反應

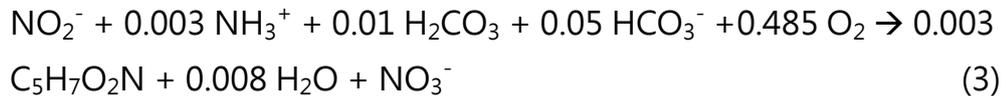
氨氧化反應主要以氨氧化菌(Ammonia oxidation bacteria, AOB)之微生物族群，透過其體內代謝與酵素之作用，將氨氧化為亞硝酸。



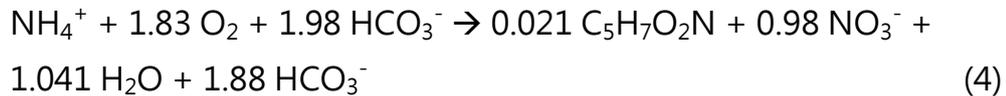


#### 4. 亞硝酸氧化反應

亞硝酸氧化反應主要以亞硝酸氧化菌(Nitrite oxidation bacteria, NOB)之微生物族群，透過其體內之代謝與酵素之作用，將亞硝酸氧化為硝酸。



結合氨氧化與亞硝酸氧化將氨轉化為硝酸之過程，一般稱之為硝化反應(Nitrification)，由上述過程可以了解，要完成硝化反應勢必須要氨氧化菌與亞硝酸氧化菌之共同作用，才可有效將氨轉化為硝酸。綜合(2)與(3)之生化反應後則為硝化之生化反應方程式：



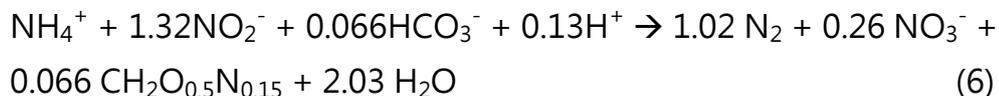
#### 5. 硝酸還原反應(Denitrification)(脫硝或脫氮)

硝酸還原反應或稱脫硝或脫氮等，主要利用一系列之脫氮菌，透過其體內之代謝與酵素之作用，將硝酸還原成氮氣。



#### 6. 厭氧氨氧化反應(Anammox reaction)

厭氧氨氧化微生物為近20年來所發現並開發之新穎氨氮廢水處理技術，由荷蘭學者所發現並開發。厭氧氨氧化之生化反應方程式為(圖7中間途徑)：



與脫氮反應不同的是，厭氧氨氧化反應以亞硝酸為電子接受者，將氨氧化成氮氣。另外，由(5)與(6)之差異可以發現，反映過程中碳(C)的來源不同，其中(5)脫氮反應之碳源為有機物(此以甲醇為代表)，一般將以有機物作為碳源之微生物稱為異營性微生物(Heterotroph)；而(6)之厭氧氨氧化反應則同(2)、(3)與(4)，是以二氧化碳(CO<sub>2</sub>)或碳酸(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)為碳源，一般此類微生物稱為自營性微生物(Autotroph)。而(6)反應式中另外可以了解，厭氧氨氧化反應需要配合亞硝酸參與反應，因此在微生物之應用上需要配合氨氧化菌來

產生亞硝酸參與反應。根據文獻研究，厭氧氨氧化微生物為一生長緩慢且馴養不易之微生物，同時必須有較嚴謹之控制策略才能達到半硝化與厭氧氨氧化反應。因此，此技術在應用上有一定之難度。如何掌握厭氧氨氧化微生物馴養以及來源，成為系統推廣成敗之關鍵。

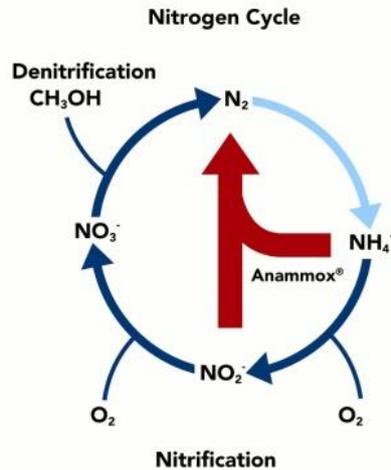


圖 7 氨氮廢水生物處理之反應途徑

綜合上述，要利用生物處理程序進行氨氮廢水處理時，須考量的第一因子為廢水中是否同時含有有機物(一般可以化學需氧量COD或生化需氧量BOD表示)。若廢水中同時含有有機物，可以利用(2)+(3)+(5)進行硝化/脫氮反應後達到去除氨氮之目的；或者也可以利用(2)+(5)進行半硝化/脫氮反應同樣可達到去除氨氮之目的。若廢水中有機物濃度不足或微量時，則可以(2)+(6)進行厭氧氨氧化反應進行氨氮廢水處理。

#### 4.1 硝化脫氮案例說明

一般來說，標準之硝化脫氮程序主要以A/O程序為主，常見於生活污水處理程序使用，此方式之重點在於COD/N比值至少需大於3.5，使可有效達到完整脫氮。相關技術已屬成熟，本文不再贅述。

#### 4.2 碳源不足硝化脫氮案例說明

碳源不足之硝化脫氮系統，相較於上述A/O程序，須先進行硝化後，再搭配一脫氮反應槽，以外加碳源方式進行脫氮達到去除總氮之目的。工研院曾於國內某LED廠設置一套BioNET硝化+AFB脫氮之氨氮廢水處理系統(圖8)。BioNET硝化單元最大之體積負荷達 $0.4 \text{ kg/m}^3\text{-d}$ ，每日氨氮轉化量達400

kg N/d，硝酸氮轉化效率達90 %以上；AFB脫氮之體積負荷達2.5 kg N/m<sup>3</sup>-d(相當於10 kg COD/m<sup>3</sup>-d)，脫氮效率達95 %以上。由於此廠區內有廢棄之IPA做為碳源，因此相對碳源之操作成本不高。但若碳源需購置添加時，以甲醇價格約10 NTD/kg估算，本案每日需增加約8,000 NTD/d之碳源成本。



圖8 BioNET硝化+AFB脫氮廢水處理系統實際照片

#### 4.3 厭氧氨氧化技術發展現況

由於厭氧氨氧化微生物生長速率極慢，在工程應用上必須要以盡量保留生物污泥為主要設計訴求。因此，工研院在開發厭氧氨氧化系統的過程中，針對反應器之設計及污泥來源之鑑定進行研究，期能於較短時間內達到系統啟動之目的。反應器設計包含上流式污泥床 ( Upflow sludge bed, USB ) 與流體化床 ( Fluidized bed )。而污泥來源鑑定方式，則是利用分子生物鑑定方法來判別厭氧氨氧化微生物之多寡，並利用馴養方法，達到累積厭氧氨氧化微生物之目的。

在實驗室測試超過6個月的時間中，不管是污泥床形式或流體化床形式，皆可於60天內達到活化厭氧氨氧化微生物之結果 ( 此時總氮負荷為0.5 kg N/m<sup>3</sup>-d )。60天後，逐步提升總氮負荷，並於180天後達到總氮負荷3.0 kg N/m<sup>3</sup>-d，此時氨氮濃度與亞硝酸氮濃度分別為140 mg/L與180 mg/L，而經過厭氧氨氧化反應槽後，氨氮濃度與亞硝酸氮濃度則皆可以降低至10 mg/L以下。經過有效馴養後，系統內之污泥顏色由黑色逐步轉變為暗紅色，與其他厭氧氨氧化系統之污泥顏色類似 ( 圖9 )。



圖 9 馴養完成之厭氧氨氧化污泥顆粒

## 五、結論

氨氮廢水處理之困難度相對較高，需嚴謹評估適合之處理程序。目前常用有效之氨氮廢水處理方法依據操作原理的不同，可區分為物理處理(回收)、化學處理與生物處理等方式。製程端產出之高濃度、低水量之含氨氮廢水(液)優先以物理處理(回收)技術應用為主，除可降低後續處理程序之氨氮濃度外，也可回收高品質之氨水降低原物料使用量。中低濃度之氨氮廢水處理則可就空間需求規劃化學或生物處理程序因應，空間不足以化學方式優先；空間足夠則以生物處理法最為經濟有效。藉由本文之技術與案例說明，期能協助各產業在氨氮廢水處理選擇上提供有效經濟之方法，共同解決國內氨氮廢水問題。