

以超重力旋轉填充床進行水中氨氮的氣提試驗

蔡志楹¹、陳奕宏^{1*}、陳律言²

¹ 國立台北科技大學化學工程與生物科技系

² 國立聯合大學能源工程學系

* E-mail: yhchen1@ntut.edu.tw

NSC: 101-2622-E-027 -021 -CC3

摘要

本研究是利用超重力旋轉填充床氣提水中氨氮，並討論氣液比、氣體與液體流量對於水中氨的氣提百分比與總液膜體積質傳係數(K_La)的影響。氨的氣提百分比受到氣液比的影響較大，總液膜體積質傳係數(K_La)受到氣體流量的影響較大，雖然增加氣液比能提高氨的去除效率，但並非能真正提高氣液間的質傳係數，因此在水溫 30 °C 下，維持氣液比 1,200，同時提高氣體、液體流量與填充床轉速，為旋轉填充床氣提水中氨氮的最適操作方式。旋轉填充床氣提水中氨氮的質傳單位高度約為傳統氣提塔的 1/10 ~ 1/29 倍。

關鍵字詞：超重力旋轉填充床、氣提程序、水中氨氮、質量傳送

1. 前言

電子與石化產業因大量使用含氮的化學藥品，其氨氮排放量佔全國總氨氮排放量之 70%。水體中氨氮在硝化過程中會消耗水中溶氧，造成水質惡化(Bonsen et al., 1997; Robinette et al., 1976)，事業單位有必要減少其排放量，以改善排放水體水質。有鑑於排放含氨氮廢水，恐對承受水體造成不良影響，環保署訂定氨氮放流水管制標準，既設廠之管制值為 20 mg/L，並於民國 102 年 7 月 1 日實施(環保署，2012)。

現行水中氨氮的處理技術可分為物理去除、化學去除，以及生物處理法。物理去除是利用氣液兩相的平衡關係以及質量傳送原理，使液相的氨藉由曝氣轉變成氣相的氨氣，達到去除水中氨的目的。化學處理法如折點加氯法，此法主要機制為氧化還原，利用廢水中的氨可以在適當之 pH 值，利用氯系的氧化劑(如 Cl_2 、 $NaOCl$)使之氧化成氯氨(NH_2Cl 、 $NHCl_2$ 、 NCl_2)後，再氧化分解成 N_2 氣體而達到脫除之目的。加氯反應需氯量(以 Cl_2 計算)對 NH_3-N 的重量比為 7.6:1，為了保證反應的完全進行，加氯應略過量，重量比在 8:1 到 10:1。雖然氯化法反應迅速完全，所需設備投資較少，但液氯的安全使用和貯存要求高，並且處理成本也較高(許，2009)。生物處理法主要是利用微生物於好氧與無氧組合程序中，除分解廢水中含碳物質外，尚可將含氮物質藉由生化代謝作用轉變為無害之氮氣(Morse et al., 1998)。近來亦有朝向提升生物處理效能之相

關改進流程，如加入填充濾料於槽體，或是使用生物薄膜反應器(Membrane Bio-Reactor, MBR)，目的都是在於提高單位微生物含量，縮小桶槽使用體積，進而節省占地面積。然而所增加的耗材或設備亦同步提高設置及運轉成本，使得此法之經濟使用誘因大幅降低(侯，2011)。

氣提法為典型的質傳操作，先將廢水變為鹼性，而後在一座氣提塔中與空氣流互相接觸。此項操作程序的效率與 pH 值有很大的關係，當 pH 值由 8.6 上升至 9.3 時，氨的去除效率可由 41% 提升到 80%，原則上只要提供足夠的空氣，即可將氨去除(林，2009)。此外，氣提效率對溫度也很敏感，當溫度降低，則氨的溶解度增加，以致脫氮效率也跟著下降。以下幾點為提升水中氨的去除效率方法：(1)高的溶液 pH 值、(2)高的溫度、(3)高的空氣流量、(4)較高的填充床高度。水中氨氮氣提在中性 pH 值範圍即可發生，但此範圍之氨氮大部分為銨根離子(NH_4^+)形式，氣提效率低，而一般去除水中氨的操作條件為室溫下溶液 pH 值為 11(Reynolds et al., 1996)。

超重力旋轉填充床(Rotating packed bed, RPB)是利用馬達帶動轉軸做一種高速旋轉動作，而由旋轉產生之離心力造成超重力場，於旋轉筒中加裝填充床即稱之為超重力旋轉填充床。超重力旋轉填充床與一般傳統填充塔之間的差異在於流體在超重力場中，流體力學特性於氣液或液固之間的質量傳送行為會有所不同，且反應設備由傳統之靜止式變成旋轉運動裝置。一般

而言，超重力技術可將質傳單元高度(Height of transfer unit)由地球的重力場(1 g)下的 30-100 cm 降至超重力場(100-300 g)下的 1-3 cm，故可將質傳係數提升 10-100 倍，因此可以縮小傳統填充塔的體積(王，2009)。近年來有關超重力系統之相關研究包含質量傳送特性、臭氧化應用、奈米粉體合成、反應器特性分析、揮發性有機物的去除、吸收、吸附、微觀混合、蒸餾、產製乳化燃料、與產製生質柴油等。

2. 實驗方法

2.1 實驗材料與方法

配置約 1000 mg/L-N 氯化銨水溶液，用 45 wt.% 的 NaOH 溶液調整 pH > 11，使水中氨根離子以氨的形式存在於水中。液體經由加熱板預熱至設定溫度，幫浦將液體打入旋轉填充床內的液體分散器，液體流量為 0.025-0.075 L/min，噴入旋轉填充床，由轉速所造成的離心力將液體均於分布於填充床內。氣體經由空壓機以流量 30-90 L/min 打入旋轉填充床內，氣液流量比(Q_G/Q_L)為 600-1800，以加熱帶加熱填充床靜止外殼，使液體出口溫度維持在 30 °C。旋轉填充床的填充床內徑為 3.55 cm，外徑為 8.25 cm，軸向床高為 2.15 cm，所使用的填充物為不銹鋼金屬絲網。填充床的轉速操作在 300-1,200 rpm，相當於 6.25-100g 的重力場。每次實驗條件操作 10-15 分鐘，使系統達到穩態後再取樣。水中氨濃度是根據環保署所公告的水中氨氮檢測方法-氨選擇性電極法(NIEA W446.52C)量測而得。

2.2 理論最小氣液比

當氣液兩相以逆流方式接觸質傳，其質量平衡關係式如 Eq. (1)：

$$Q_L(C_{Li} - C_{Lo}) = Q_G(C_{Go} - C_{Gi}) \quad \text{Eq. (1)}$$

其中 C_{Gi} 與 C_{Go} 分別為氣體入口及出口處之氣相溶質濃度(mole/m³)、C_{Li} 與 C_{Lo} 分別為液體入口及出口處之液相溶質濃度(mole/m³)、Q_L 與 Q_G 分別為液體與氣體之體積流率(m³/s)。亨利定律決定化學物質在液相與氣相轉移達到平衡的量(Kuhne et al., 2005)，限制條件是在稀薄溶液下(Staudinger et al., 2001)，如 Eq. (2)所示：

$$C_G = H_C C_L \quad \text{Eq. (2)}$$

其中 C_G 與 C_L 為氣相與液相溶質濃度，H_C 為無因次的亨利定律常數。假設液相溶質完全被去除且入口空氣無溶質存在，因此 C_{Lo} 與 C_{Gi} 可視為零，並代入亨利定律式而得 Eq. (3)：

$$\frac{Q_G}{Q_L} = \frac{C_{Li}}{C_{Go}} = \frac{1}{H_C} \quad \text{Eq. (3)}$$

由於亨利定律常數對於氣提程序有很大的影響，在溫度為 30 °C 時，能夠達到水中氨溶質完全去除的氣液比(Q_G/Q_L)約為 1,200，並將氣液比作為本研究討論的重要參數之一。

2.3 總液膜體積質傳係數與氣提百分比

對於氣液兩相之質傳程序，超重力旋轉填充床之總液膜體積質傳係數(K_{La})可使用 Eq. (4)來計算(Chen et al, 2005)：

$$K_L a = \frac{Q_L}{\pi(r_o^2 - r_i^2)z_b} \frac{\ln \left[\left(1 - \frac{1}{S}\right) \frac{C_{Li}}{C_{Lo}} + \frac{1}{S} \right]}{1 - \frac{1}{S}} \quad \text{Eq. (4)}$$

其中 S 為氣提因子定義如下：

$$S = \frac{H_C Q_G}{Q_L} \quad \text{Eq. (5)}$$

其中 r_o 與 r_i 分別為旋轉填充床的外徑與內徑。

氣提百分比(Stripping ratio)定義為：

$$\text{Stripping ratio (\%)} = \frac{C_{Li} - C_{Lo}}{C_{Li}} \times 100\% \quad \text{Eq. (6)}$$

其中 C_{Li} 與 C_{Lo} 分別為進口與出口液相水中氨濃度。

3. 結果與討論

3.1 氣體流量與轉速的影響

Fig. 1 為探討在相同的液體流量(Q_L)時，改變氣體流量對氣提百分比(Stripping ratio)的影響。由 Fig. 1 可知當增加氣體流量(Q_G)和填充床轉速(ω)時，氨的氣提百分比皆會上升，且氣體流量對於氣提百分比的影響大於填充床轉速。根據 Chen 等人的研究(2004)，旋轉填充床內的液體累積量(ε_L)與液體流量呈正相關，與氣體流量和填充床轉速呈負相關，當氣體流量與填充床轉速上升時，填充床內液體累積量會下降，液體於填充物上所形成的液膜厚度變薄，減少氣液相間的質傳阻力，使得氨的氣提百分比上升。

Fig. 2 為在相同的液體流量(Q_L)時，改變氣體流量(Q_G)對總液膜體積質傳係數(K_{La})的影響。由 Fig. 2 可知增加填充床內的氣體流量與填充床轉速，K_{La} 值都呈現上升的趨勢，與過去探討超重力旋轉填充床的氣液質傳研究(Chen et al., 2004; Lin et al., 2007)相符合。

3.2 氣液比與轉速的影響

以氣液比 1,200 為基準，改變氣液比 600 與 1,800 的情況下，氨的氣提百分比與填充床轉速

的關係如 Fig. 3 所示，其中實心符號為改變液體流量固定氣體流量達到不同的氣液比，空心符號則反之。在相同氣液比的情況下，改變氣體或液體流量對氣提百分比影響不大，只會隨著填充床轉速提高而有差異。氣液比大小為影響氣提百分比的主要因素。

以氣液比 1,200 為基準，改變氣液比 600 與 1,800 的情況下， K_{La} 與填充床轉速的關係如 Fig. 4 所示，其中實心符號為改變液體流量固定氣體流量達到不同的氣液比，空心符號則反之。 K_{La} 值會隨著氣體、液體流量與填充床轉速增加而上升，且與氣液比大小無關。

3.3 處理量與轉速的影響

同時增加氣體與液體流量，氣液比維持在 1,200 的條件下，氨的氣提百分比與轉速的影響，如 Fig. 5 所示。當氣體與液體流量較大時，填充床轉速對氣提百分比的影響較明顯，由此可知旋轉填充床在處理量大時，效果更為顯著。

同時增加氣體與液體流量，氣液比維持在 1,200 的條件下， K_{La} 值與轉速的關係，如 Fig. 6 所示。增加氣體、液體流量與填充床轉速都會使 K_{La} 值上升。當有較大的氣體與液體流量時，轉速對 K_{La} 值的影響更大，可能是因為液體流量大時，需要提供更大的離心力，使液體在填充物上呈現膜流動，提供更好的氣液質傳效果。

3.4 操作參數的多元線性回歸式

利用多元迴歸法分別求出氣提百分比 (Stripping ratio)、總液膜體積質傳係數(K_{La})與操作參數的關係式，如 Eq. (7)-(8) 所示。其中 u_L 與 u_G 分別為表面液體與氣體流速(m/s)，是由體積流率除以填充床徑向平均截面積($u = Q/A_{cm}$)而得。

$$\text{Stripping ratio (\%)} \quad R^2 = 0.948 \\ = 0.217u_L^{-0.594}u_G^{0.544}\omega^{0.18} \quad \text{Eq. (7)}$$

$$K_{La} (s^{-1}) \quad R^2 = 0.895 \\ = 0.0229u_L^{0.391}u_G^{0.533}\omega^{0.391} \quad \text{Eq. (8)}$$

如 Eq. (7) 所示，氣提百分比正比於 u_G 的 0.544 次方，反比於 u_L 的 0.594 次方，次方數相差不大，因此氣液比大小為影響氣提百分比的主要因素，其次才是填充床轉速。Eq. (8) 顯示增加氣體、液體流量、與填充床轉速都會使 K_{La} 值上升，其中以氣體流量影響最大。雖然增加氣液比能使氨的氣提百分比上升，但若是減少液體流量來達到較高氣液比，則會使氣液間的質傳係數下降，降低旋轉填充床的質傳性能，因為減少液體流量會使液體在填充床內的滯留時間變長，並不能增加氣液間的質傳係數。超重力旋轉填充床氣提水中

氨氮質傳單位高約為 2.1~8.5 cm，相較於傳統氣提填充塔 20~250 cm (柳等, 2002)，約減少了 10~29 倍。

4. 結論

以超重力旋轉填充床氣提水中氨氮，氨的氣提百分比受到氣液比的影響較大，總液膜體積質傳係數(K_{La})受到氣體流量的影響較大。雖然增加氣液比能提高氨氮的去除效率，但並非能真正提高氣液間的質傳係數，因此在水溫 30 °C 下，維持氣液比 1,200，同時提高氣體、液體流量與填充床轉速，為旋轉填充床氣提水中氨氮的最適操作方式。旋轉填充床氣提水中氨氮的質傳單位高度約為傳統氣提塔的 1/10~1/29 倍。

5. 參考文獻

1. 王良吉，以超重力旋轉填充床反應器進行連續式油酸酯化產製生質柴油之研究，碩士論文，國立高雄應用科技大學化學工程與材料工程系，2009。
2. 侯守威，薄膜接觸技術處理氨氮廢水之研究，碩士論文，嘉南藥理科技大學環境工程與科學系，2011。
3. 柳來栓、謝國勇，旋轉填料床處理含氨廢水實驗研究，華北工學院學報，第 23 期，第 3 卷，222-225 頁，2002。
4. 許振銘，農業迴歸水再利用處理技術，碩士論文，弘光科技大學環境工程系，2009。Bonsen EM, Schroeter S, Jacobs H, Broekaert JAC, Photocatalytic degradation of ammonia with TiO_2 as photocatalyst in the laboratory and under the use of solar radiation. Chemosphere, Vol. 35, pp. 1431-1445, 1997.
5. Chen YH, Chang CY, Su WL, Chen CC, Chiu CY, Yu YH. Modeling ozone contacting process in a rotating packed bed. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 43, pp. 228-236, 2004.
6. Chen YS, Lin CC, Liu HS. Mass transfer in a rotating packed bed with viscous newtonian and non-newtonian fluids. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, No.4, pp. 1043-1051, 2005.
7. Lin CC, Jian GS. Characteristics of a rotating packed bed equipped with blade packing. Sep. Purif. Technol., Vol. 54, pp. 51-60, 2007.
8. Morse GK, Brett SW, Guy JA, Lester JN. Review: phosphorus removal and recovery technologies. Sci. Total Environ. Vol. 212, No. 1, pp. 69-81, 1998.
9. Munjal S, Dudukovic MP, Ramachandran P. Mass-transfer in rotating packed beds-I. development of gas-liquid and liquid-solid

mass-transfer correlations. Chem. Eng. Sci., Vol. 44, pp. 2245, 1989.

10. Reynolds TD, Richards PA. Unit operations and processes in environmental engineering, 2nd, PWS Publishing Company, pp. 330-331, 1996.
11. Robinette HR. Effects of selected sublethal levels of ammonia on the growth of channel catfish. Prog. Fish-Cult, Vol. 38, No. 1, pp. 26-29, 1976.

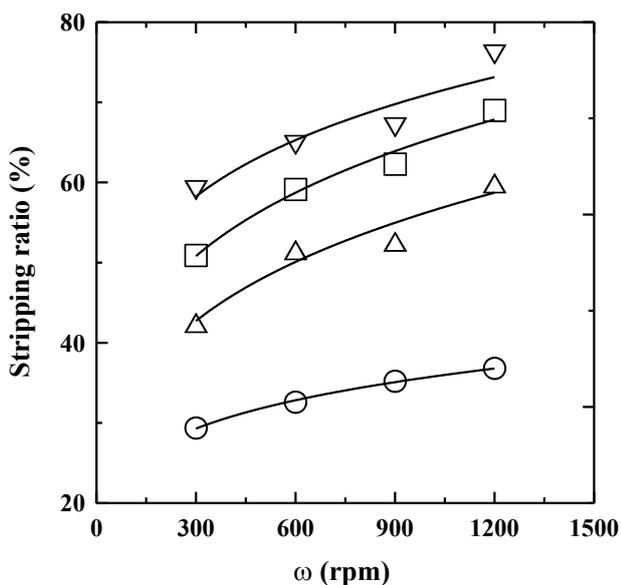


Fig. 1 Effect of rotational speed on stripping ratio for ammonia stripping. $Q_L = 0.05$ L/min, $T = 30$ °C. ○: $Q_G = 30$ L/min, $Q_G/Q_L = 600$; △: $Q_G = 60$ L/min, $Q_G/Q_L = 1200$; □: $Q_G = 80$ L/min, $Q_G/Q_L = 1600$; ▽: $Q_G = 90$ L/min, $Q_G/Q_L = 1800$.

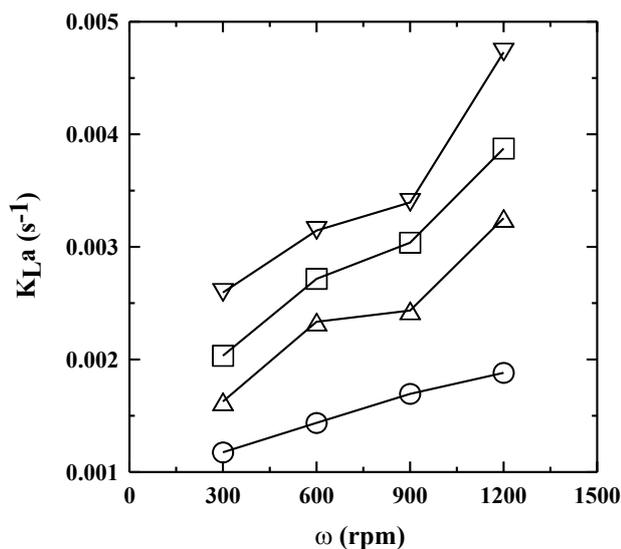


Fig. 2 Effect of rotational speed on K_{La} for ammonia stripping. $Q_L = 0.05$ L/min, $T = 30$ °C. ○: $Q_G = 30$ L/min, $Q_G/Q_L = 600$; △: $Q_G = 60$ L/min, $Q_G/Q_L = 1200$; □: $Q_G = 80$ L/min, $Q_G/Q_L = 1600$;

▽: $Q_G = 90$ L/min, $Q_G/Q_L = 1800$.

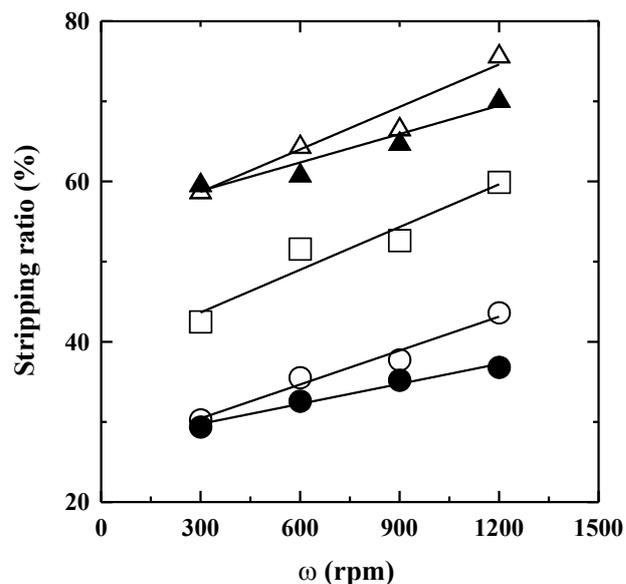


Fig. 3 Effect of rotational speed on stripping ratio for ammonia stripping. $T = 30$ °C. ○: $Q_G = 30$ L/min, $Q_L = 0.05$ L/min, $Q_G/Q_L = 600$; ●: $Q_G = 60$ L/min, $Q_L = 0.1$ L/min, $Q_G/Q_L = 600$; □: $Q_G = 60$ L/min, $Q_L = 0.05$ L/min, $Q_G/Q_L = 1200$; △: $Q_G = 90$ L/min, $Q_L = 0.05$ L/min, $Q_G/Q_L = 1800$; ▲: $Q_G = 60$ L/min, $Q_L = 0.033$ L/min, $Q_G/Q_L = 1800$.

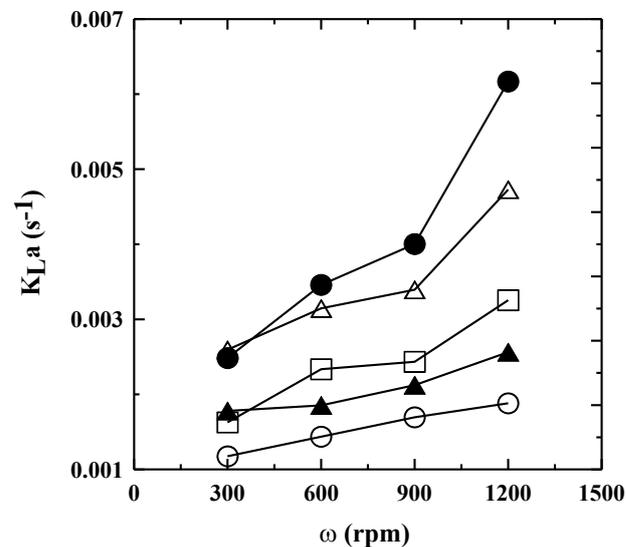


Fig. 4 Effect of rotational speed on K_{La} for ammonia stripping. $T = 30$ °C. ○: $Q_G = 30$ L/min, $Q_L = 0.05$ L/min, $Q_G/Q_L = 600$; ●: $Q_G = 60$ L/min, $Q_L = 0.1$ L/min, $Q_G/Q_L = 600$; □: $Q_G = 60$ L/min, $Q_L = 0.05$ L/min, $Q_G/Q_L = 1200$; △: $Q_G = 90$ L/min, $Q_L = 0.05$ L/min, $Q_G/Q_L = 1800$; ▲: $Q_G = 60$ L/min, $Q_L = 0.033$ L/min, $Q_G/Q_L = 1800$.

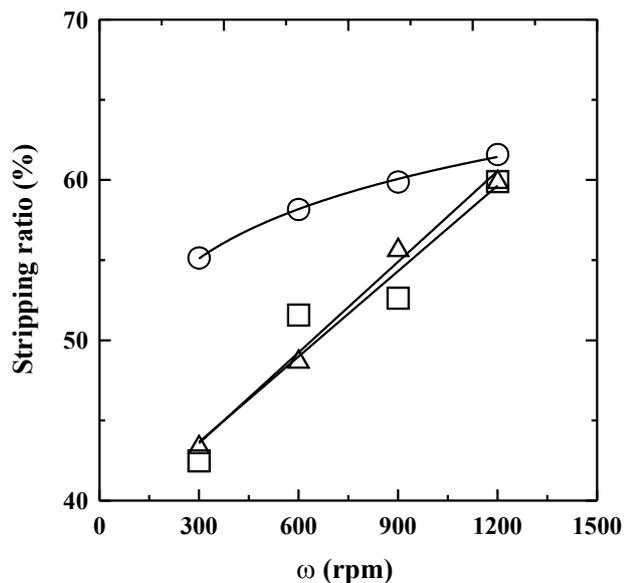


Fig. 5 Effect of rotational speed on stripping ratio for ammonia stripping. $Q_G/Q_L = 1200$, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$. ○: $Q_L = 0.025\text{ L/min}$, $Q_G = 30\text{ L/min}$; △: $Q_L = 0.05\text{ L/min}$, $Q_G = 60\text{ L/min}$; □: $Q_L = 0.075\text{ L/min}$, $Q_G = 90\text{ L/min}$.

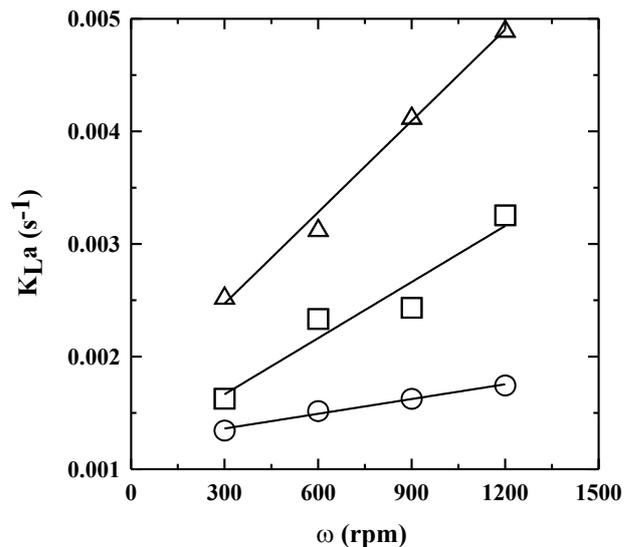


Fig. 6 Effect of rotational speed on K_{La} for ammonia stripping. $Q_G/Q_L = 1200$, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$. ○: $Q_L = 0.025\text{ L/min}$, $Q_G = 30\text{ L/min}$; △: $Q_L = 0.05\text{ L/min}$, $Q_G = 60\text{ L/min}$; □: $Q_L = 0.075\text{ L/min}$, $Q_G = 90\text{ L/min}$.