

应用于高浓度氨氮废水处理及资源化利用绿色高效的膜接触器技术

王桂河 吴迪

舒万诺（原 3M Healthcare）

摘要：随着国家和社会环保意识的提高，废水处理越来越受到重视。氨氮作为水体的一个重要污染指标，出现了各种处理工艺。本文会引入一种新型的采用舒万诺 Liqui-Cel 膜接触器处理并回收氨氮的新工艺，叫做跨膜化学吸收法（TransMembrane ChemiSorption，以下简称“TMCS 工艺”）。本论文引入 TMCS 工艺处理氨氮废水的原理，会以一个具体的案例详细的介绍 TMCS 系统的选型、设计、工艺实施等。目前采用 Liqui-Cel 膜接触器 TMCS 工艺处理氨氮废水已经广泛应用于微电子行业、电厂、市政等各个领域，实现了氨氮的高效回收利用，节能减排等环保要求。

关键词：氨氮废水；膜接触器；跨膜化学吸收

氨氮是水污染监控中的一个重要指标，因其超标会导致水体富营养化，促进藻类过度生长，并可能对水生生态系统及人体健康造成负面影响。为了应对这一挑战，多种废水处理技术被开发出来以去除氨氮，这些技术依据具体的应用场景和水质条件而有所不同，包括但不限于生物处理（如硝化 / 反硝化、厌氧氨氧化）、化学处理（如鸟粪石沉淀、折点加氯、催化氧化）、物理化学处理（如吹脱吸收、RO 膜分离、离子交换和沸石吸附）等。

其中，舒万诺公司（原 3M Healthcare）研发的 Liqui-Cel 膜接触器跨膜化学吸收技术（TMCS-TransMembrane ChemiSorption），作为一种创新的解决方案，在微电子、电力生产、化工、石化以及市政污水处理等多个行业中得到了广泛应用。该技术不仅能高效地去除废水中的氨氮，还能生成有价值的副产品供再利用。此外，还具备模块化设计、紧凑占地、低能耗与低碳排放、稳定性高以及易于维护等特点。

1 TMCS 工艺原理

TMCS 工艺是一种利用膜技术处理废水的方法。如图 1 所示，该工艺使用疏水性中空纤维膜作为界面，其中中空纤维膜的外部（壳侧）流动着含有氨的废水，而内部（管侧）则流动

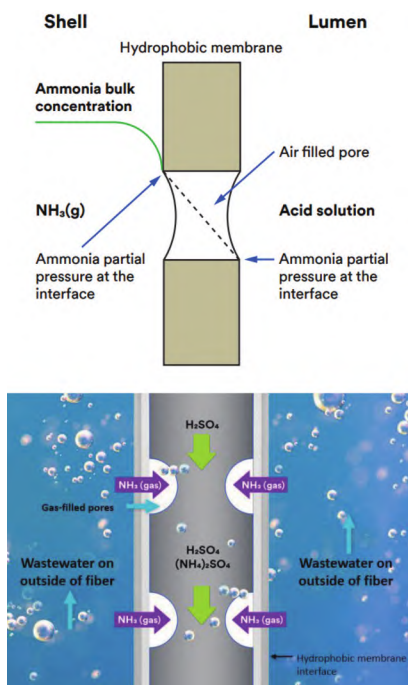


图 1 TMCS 工艺原理

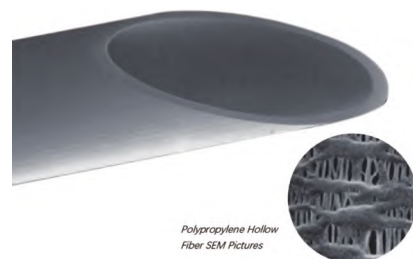


图 2 Liqui-Cel 膜丝和膜孔

着酸性吸收液，两者呈错流状态。图 2 展示了膜壁上通过特殊工艺制造出的众多纳米级别的微孔。由于采用了疏水性膜材料以及孔径极小的特点，液态水无法润湿并穿透膜孔，而各种挥发性气体可以自由穿过。

在废水一侧，由于较高的氨气分压，游离的氨气能够穿过膜孔迁移至酸性一侧。当氨气到达酸性一侧时，会立即与酸发生反应生成硫酸铵盐溶液。在这个过程中，酸性一侧膜表面附近的氨气浓度几乎为零，从而在膜的两侧形成了氨气的浓度梯度。这个浓度梯度正是推动氨气迁移的动力。只要确保酸性一侧有足够的氢离子与氨气反应，并保持膜孔

界面处液体接触的稳定性,就可以维持有效的驱动力和稳定的氨气去除效率。

推荐使用 TMCS 工艺而非传统的气体吹扫或真空方法来脱除和回收废水中的氨氮,主要原因是氨在水中的溶解度极高,比氧气高数十万倍,比二氧化碳高出数千倍,其亨利常数非常低,这意味着氨在水中的分压极低,很难通过常规的脱气手段有效去除。如图 3 所示,这种特性使得氨不易从水中逸出,即使在使用气体吹扫或真空条件下也难以实现高效脱除。

相比之下, TMCS 工艺采用酸液吸收的方式替代了传统的气体吹扫或真空方法。当氨气通过膜孔迁移到酸性一侧时,它会立即与酸液反应生成硫酸铵盐,这一过程几乎是瞬时完成的。这不仅保证了氨气能迅速被移除,而且通过最大化膜孔两侧的氨气浓度差异,形成了最大的驱动力,从而提高了氨氮脱除的效率。因此, TMCS 工艺能够更有效地解决氨氮污染问题,同时实现资源的回收利用。

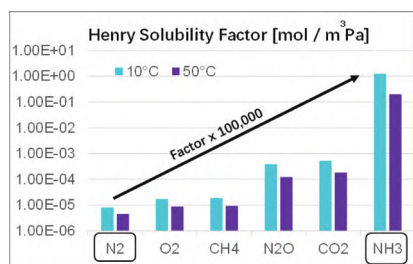


图 3 氨气的亨利常数

根据亨利定律,只有游离的氨气才能被脱除,水中的铵根离子是无法被脱除的,但是废水控制的氨氮指标是所有的游离氨和铵根离子。因此水侧可以通过加碱和 / 或升温把铵根离子通过图 4 所示化学平衡转换为氨气,再通过 TMCS 工艺脱除。

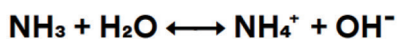


图 4 水侧电离平衡

通常建议源水 pH 值通过加碱提高到 10 以上,温度升高到 40°C 以上,将绝大部分氨氮转化为氨气,如图 5 所示。

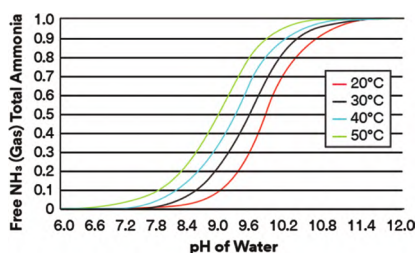


图 5 pH 值和温度对于氨气转化率影响

为了确保 TMCS 工艺中膜组件的耐久性和长期稳定运行,水侧需经过细致的预处理以满足入膜条件。这不仅包括通过添加碱性物质和适当升温来提高氨氮的挥发性,还需采取措施防止对膜材料有害的因素进入系统。具体来说,需要避免氧化性物质(如臭氧、余氯、双氧水和次氯酸等)对膜丝造成氧化损伤;尽量减少低表面张力物质(例如表面活性剂、醇类等溶剂)的存在,以防它们使膜丝变得亲水;同时,应通过高效的预过滤手段降低入水中的颗粒污染物含量,以防止膜孔堵塞。

至于酸侧的吸收液选择,则相对灵活,可以根据实际情况选用硫酸、磷酸、盐酸等多种酸性溶液(见图 6)。选择时应考虑酸的可获取性和副产物地再利用价值。关键是要保证酸液能够与氨气充分反应,维持膜孔两侧氨气浓度差形成的驱动力。通常情况下,酸侧的 pH 值应控制在 1 ~ 3,既能保持足够的反应驱动力,又可控制副产物的浓度,从而降低后续处理副产物的成本。

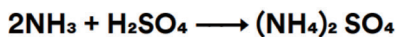


图 6 酸侧的反应

2 TMCS 案例分享

2.1 背景

该案例为一个 12in 芯片厂,芯片生产工艺中湿法清洗、刻蚀、CMP 化学机械抛光都会产生氨氮废水,氨氮废水源水水质如下:水量 10 m³/h,氨氮高达数千 mg/L,电导数百 μs/cm,浊度小于 3NTU, pH 值 8.5,双氧水数万 mg/L,表面张力接近水 72 达因。废水来源于湿法清洗和 CMP 后清洗,因此含有高

浓度双氧水和金属络合物。目标氨氮浓度小于 45 mg/L,处理后的低氨氮废水进入园区管网到下游污水处理工艺。

2.2 水质预处理分析

如上文 TMCS 原理所述,废水需要通过加碱提高 pH 值或升温来将氨根离子转化为游离氨气才能通过膜脱除,因此需要对原水进行加碱分析。当加碱后发现,原本澄清的废水出现了浑浊, pH 值升高到 11 时,浊度达到 8NTU,而且在容器底部缓慢出现絮状物沉降。如图 7 所示,经调研发现,该絮状物很可能来自 CMP Slurry 中的络合物,在提高 pH 值后出现沉降。pH 值越高,出现的絮状物沉降越多。如图 8 所示,在 pH 值 < 10 时,浊度增加幅度不大;当 pH 值 > 10 以上时,浊度出现大幅增加,因此 pH 值控制对于限制絮状物很重要。



图 7 加碱后废水中出现絮状物

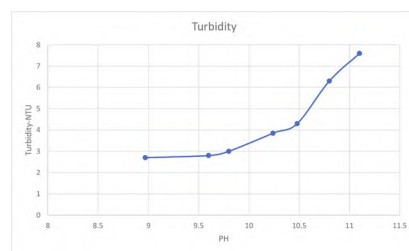


图 8 废水源水浊度和 pH 值关系

针对如此高含量、易剪切、会沉降的絮状污染物,需要控制好加碱 pH 值,并设计好预处理设施去有效拦截,才能保证膜接触器废水侧的通路和膜丝表面不会被堵塞,如图 9 所示,膜组件内封

装有大量中空纤维膜丝，膜丝之间通过精确编织排布，中空纤维膜丝壁上有大量纳米级膜孔，因此膜丝之间和膜丝外表面都容易被过量的污染物堵塞，进而影响氨气的传质路径。

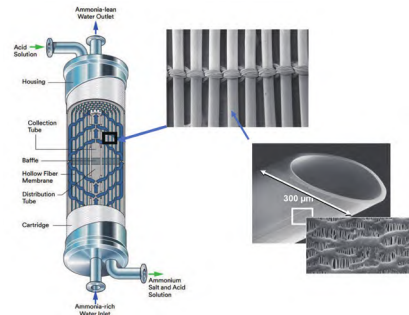


图 9 膜组件及膜丝

另外，源水中双氧水含量高达几个百分点，双氧水是强氧化物质，如图 10 所示，对于聚丙烯建造的纳米级微孔膜材料而言，40℃以上的高温下，双氧水的出现会大大增加膜丝的氧化速度，使得疏水膜丝表面能增加，亲水风险增大，寿命大幅减少。因此需要设计预处理以大幅降低双氧水含量。

Oxidizing Species	Relative Oxidative Strength (eV)
F ₂	3.10 eV
OH [•]	2.80 eV
O ^{•-}	2.42 eV
O ₃	2.07 eV
H ₂ O ₂	1.70 eV
Cl ₂	1.36 eV

图 10 水体中的氧化性物质相对氧化强度

2.3 预处理系统设计

1) 预处理设备 1——加碱计量泵。根据图 5 可以看出，pH 值越高，铵根离子转化为氨气比例越高，通过 TMCS 工艺脱除的氨氮比例越高，氨氮脱除效率越高。根据化学平衡方程计算可得，42℃下，pH 值为 11 时，氨气占总氨氮比例为 99.5%，即 1000mg/L 氨氮，氨气浓度为 995 mg/L 和 5mg/L 的氨根离子无法参与 TMCS 工艺被脱除；pH 值为 10.5 时，氨气占总氨氮比例为 98.3%，即 1000 mg/L 氨氮，氨气浓度为 983 mg/L，17mg/L 的氨根离子无法参与 TMCS 工艺被脱除；但是由于 pH 值越高，产生的絮状沉淀越多，预处理过滤负荷越高，膜

的堵塞风险越高，因此要找到一个平衡值，暂时设定 pH 值为 10.5，既能兼顾出水 45 mg/L 指标，又能减少絮状物产生。加碱系统的设计要兼顾入水 pH 值变化，入水 pH 值变化幅度很大的情况，需要设计多级加碱点。加碱泵的选型要预留充分余量，以保证实时 pH 值控制。

2) 预处理设备 2——电加热器或换热器。根据图 5 所示，温度越高，铵根离子转化为氨气的比例越高，40℃、pH 值为 10.5 的情况下，氨气占总氨氮比例为 98.1%，低于 42℃时的比例为 98.3%。另外温度越高，气体传质速度越快，氨氮脱除效率要高，在本案例条件下，42℃的氨氮脱除效率要比 40℃要高 5% 以上。但是温度越高，能耗越高，可以通过出水余热回收，减少能耗。同时温度越高，对膜丝的耐温性能和抗氧化性能要求越高，高温下，聚丙烯膜丝对氧化性物质的耐受浓度越低，因此对入水双氧水去除效率要求越高。

3) 预处理设备 3——双氧水去除设备。本案例中由于较高的入水双氧水浓度，采用锰砂催化和活性炭吸收两套设备串联，实现双氧水高效去除。锰砂过滤器是采用锰砂催化，在碱性条件下将双氧水还原为水和氧气，需要一级加碱控制到反应 pH 值，但由于加碱后有氨气和氧气溢出，锰砂罐出口的双氧水检测仪中出现大量气泡，无法精确检测双氧水浓度。由于锰砂罐去双氧水效率有限，出口仍然有 30 mg/L 以内的双氧水，对膜寿命构成了较大挑战，因此后续又增加一级活性炭吸收将残留双氧水几乎全部去除。锰砂罐可通过反冲进行再生。锰砂作为深层过滤器，同时还可以作为

预过滤器，有效拦截大量絮状物，但是絮状物的累积也需要更频繁的反洗锰砂过滤器。同样的，活性炭除吸附双氧水外，也可作为二级过滤器，吸附絮状物。

4) 预处理设备 4——超滤。超滤作为常用的预处理设备，可以用于拦截大量颗粒或悬浮污染物，大大降低浊度，减少后续精密设备的污染，同时可通过反洗或化学加强反洗（加酸）再生。配备自动反冲洗过滤器防止超滤膜划伤。尤其对于本案例中大量的絮状可变化性污染物，只有超滤膜的更细小的膜孔才能拦截。对于废水预处理，超滤的通量选型建议放低一些。本例中采用的是 PVDF 外压式超滤，受限于 PVDF 超滤不建议长期在 pH 值 >10 以上运行，超滤前的加碱 pH 值要控制在 10 左右。

5) 预处理设备 5——保安过滤器。保安过滤器是为了保障膜接触器的划伤或快速堵塞，由于本案例中超高的絮状污染物含量，即使在超滤后，也会有部分穿透的絮状物，需要保安过滤器聚丙烯无纺布的深层滤材来有效拦截，防止堵塞膜丝间隙和膜丝表面，导致压差增大和脱氨效率下降。保安过滤器精度建议采用 5 μm 绝对精度，对于本案例，采用了 5 μm 加 1 μm 的串联配置，有效地保护了膜接触器。由于 5 μm 过滤器的较快堵塞，增加了保安过滤器在线清洗再生。具体的系统流程如图 11 所示。

2.4 TMCS 系统基本单元设计

基本设计参数：系统设计水量为 10 m³/h，氨氮入口设计浓度为 1000 mg/L，出口设计浓度小于 45 mg/L。通过选型计算，选用膜接触器组件为 Liqui-Cel 14×28 TMCS 模组，膜面

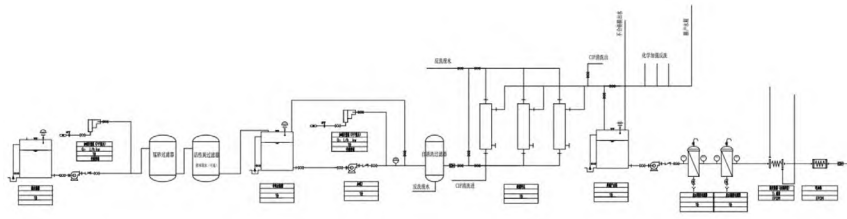


图 11 预处理系统流程

积 220 m²，流量范围 5 ~ 20 m³/h。选型计算书如图 12 所示。

选用 case 2 的数据作为系统设计数据，3 只 14×28 TMCS 膜组件串联，42℃ 入水温度，pH 值提高到 10.5（避免絮凝），出水氨氮 42 mg/L，选用硫酸作为吸收酸，硫酸并联接入每个模组，酸循环总量 30 m³/h，硫酸补偿量 28 kg/h，氨氮净脱除量 10 kg/h，氨盐净产量 38 kg/h，水侧压降 0.36 barg，酸侧压降 1.07 barg。

由于该案例选用 50% 浓度纯硫酸作为补酸，因此浓硫酸没有其他成分会

对膜造成影响，而对于废浓酸则需要考虑废浓酸中的其他成分对膜的影响，如有，也需要设计相应的浓酸预处理设施。浓硫酸计量泵要能够精确控制酸循环侧的 pH 值，酸侧 pH 值对于系统氨氮脱除效率和最终硫酸铵盐浓度至关重要。对于本案例，由于客户需要铵盐浓度在 10% 以上，pH 值 > 3 以上才能委外处理，因此正常运行时为了铵盐浓度较高，酸循环 pH 值设定在 2 左右。铵盐溶液打至铵盐罐前循环至 pH 值 > 3。

浓硫酸计量泵可连接至酸循环管路上，也可直接连接至循环罐内。硫

酸铵盐储罐可依据密度或液位进行定期外排至铵盐储罐。

由于源水中的絮凝物较多，膜组件需要定时进行 CIP 清洗，因此系统设计需要配 CIP 系统，用酸进行定期清洗。

膜接触器产水实时检测氨氮，如果氨氮超标会回流至超滤水箱，否则进入产水箱。TMCS 系统流程图如图 13 所示。

2.5 Liqui-Cel TMCS 系统性能

受限于现场入口氨氮的波动，入口氨氮平均在 500 ~ 800 mg/L，入水 pH 值加到 10.5，温度加热到 42℃，水量在 7 ~ 9 m³/h，出口氨氮到 15 ~ 30 mg/L，浓酸为 45% 浓度纯硫酸，酸循环 pH 值设定在 2 左右，总循环量 26 m³/h，铵盐密度在 1.08 kg/L，铵盐浓度在 16% 左右。



图 14 TMCS 系统现场

TMCS 系统现场如图 14 所示，目前系统已稳定运行超过 2 年，出水氨氮数据达到排放要求，系统能适应不同的入水氨氮变化、水量变化、水质变化，始终达到低氨氮产水。铵盐浓度达到委外要求。膜状态稳定，定时 CIP 清洗，性能未见衰减。系统占地很小，可放置于室内，结构紧凑，没有氨气泄漏风险，能耗低，不需要如吹脱塔那样配套大功率吹风机和举升泵。铵盐副产品没有其他污染，纯度高，可回收用于生产其他副产品，如铵盐或氨水，真正实现循环利用，创造绿色经济。

TMCS System Sizing Estimate: NH3 removal using sulfuric acid				September 19, 2023
Customer:				
Requester:				
Process description: NH3 (g) removal and recovery using acid strip solution				
Notes:				
1. This projection is best estimate only; No performance warranty is implied				
2. A pilot trial is strongly recommended				
3. Wastewater and acid solution pre-treatment may be needed				
Assumed flow configuration:				
1. Water flow on shell side of contactors, single pass				
2. Acid strip solution flow on lumen side of contactors, recirculating, with acid make-up to control pH				
3. Acid supplied individually to each contactor				
4. Recommended Contactor Orientation and flow configuration: Vertical; water flow upwards, Acid flow downward				
Design Bases				
Feed ammonia concentration, ppm:	1,000	1,000	1,000	
Recommended acid used for capturing NH3	Sulfuric Acid	Sulfuric Acid	Sulfuric Acid	
Recommended pH of acid solution entering skids	1 to 2	1 to 2	1 to 2	
Results Summary				
Case #	1	2	3	
Design feed wastewater flow rate, m3/hr	10	10	10	
Design (recommended) Temperature, °C	42	42	40	
Recommended contactor size/Membrane	14x28 X50	14x28 X50	14x28 X50	
Feedwater pH	11.00	10.50	10.50	
Number of contactors in parallel	1	1	1	
Number of contactors in series	3	3	4	
No. of contactors needed, total	3	3	4	
Design inlet NH3-N concentration in feed water (given), ppm				
Projected NH3 conc. after 1st stage, ppm	327	335	368	
Projected NH3 conc. after 2nd stage, ppm	107	112	135	
Projected NH3 conc. after 3rd stage, ppm	39	42	55	
Projected NH3 conc. after 4th stage, ppm			22	
Projected NH3 conc. after 5th stage, ppm				
Projected NH3 concentration after skid, ppm	39	42	22	
Projected NH3 removal in skid, ppm	96.1%	95.8%	98%	
Rate of ammonia removal, Kg/hr				
Calculated acid Make-Up rate required, Kg/hr	28.2	28	28	
Calculated Ammonium Sulfate production rate, Kg/hr	38.0	38	38	
Recommended acid strip CIRCULATION rate (System Total), m3/hr				
Per contactor, m3/hr	30.4	30	39	
WW pressure drop, bar				
Acid pressure drop, bar	0.36	0.36	0.48	
	1.08	1.07	1.05	

图 12 TMCS 系统计算书

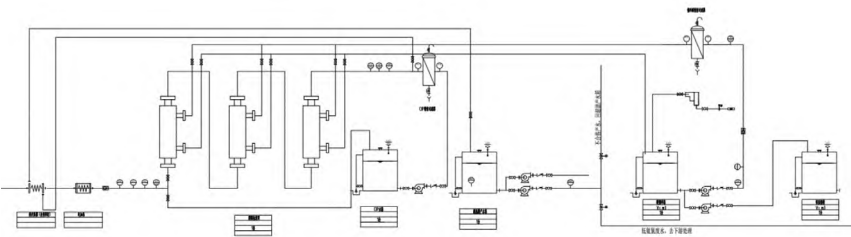


图 13 TMCS 系统基本单元流程