

# 利用超音波時域反射技術監測薄膜積垢及清洗

研究生：周于婷

指導教授：黃志彬 博士

國立交通大學環境工程研究所

## 摘要

薄膜積垢為現今薄膜處理程序所需面對之嚴重問題，積垢現象導致薄膜處理效率降低、薄膜使用壽命縮短且操作成本相對提高。近年部分學者提出具即時、線上及非破壞性等特性之超音波監測方式，應用超音波時域反射(ultrasonic time domain reflectometry, UTDR)裝置，監測薄膜積垢過程及孔徑分佈，然而，上述之研究中並未應用 UTDR 評估反洗操作效能，因此，本研究目的為依據超音波時域反射訊號作為薄膜積垢厚度監測工具及反洗操作指標，並評估此反洗啟動指標與傳統反洗方法之反洗效率，茲以提升薄膜處理效能。

本研究係以不同濃度高嶺土及硫酸鈣作為積垢物質，於微過濾與超過濾薄膜中進行過濾實驗，探討不同操作系統與水體變異對超音波反射訊號之影響，並分析透膜通量、濾阻及積垢厚度之相關性。反洗實驗部份，依據傳統反洗方法及超音波反射訊號作為指標進行反洗操作程序，評估兩者之差異性。

本研究證實超音波時域反射可有效監測薄膜積垢形成過程，且薄膜濾阻與積垢厚度呈線性狀態，未來可藉此相關性之特性於實廠進行應用，可直接藉此模式進行薄膜積垢厚度之概估。反洗操作之研究上，依據 UTDR 作為反洗指標，可提升傳統反洗方法(當透膜通量衰減至 100%、70%與 50%時啟動反洗)之通量分別約 35%、10%及 8%，證實應用超音波反射訊號作為反洗起始指標，可提升薄膜處理效能。綜上所述，超音波時域反射裝置係為一種新穎且具高效能之薄膜積垢物監測工具，且可作為反洗起始之指標。

關鍵字：薄膜積垢、非破壞性方式、超音波時域反射、薄膜清洗

# **Monitoring of Membrane Fouling and Cleaning Using a Ultrasonic Time Domain Reflectometry Technique**

Student : Yu-Ting Chou

Advisor : Chihpin Huang

Institute of Environment Engineering  
National Chiao Tung University

## **Abstract**

Fouling is the critical problem associated with membrane separation in water treatment. Ultrasonic time domain reflectometry (UTDR), as an *in-situ*, real-time, non-destructive technique, has been performed to measure particle deposition, cake formation and pore-size distribution of membrane. However, previous studies did not evaluate the cleaning efficiency by using UTDR. The objectives of this research are to measure the fouling layer on membrane surface and to improve the membrane cleaning efficiency by using UTDR. The feedwater was made by kaolin or calcium sulfate solution as the foulants and filtered through MF or UF membrane, respectively. The variation of UTDR signal represents the thickness of fouling layer in the filtration process. In membrane cleaning experiments, UTDR and flux were used as cleaning index and were compared to evaluate their cleaning efficiencies.

The UTDR technique was successfully used for monitoring fouling layer on the membrane surface. The linear relationship between cake thickness and resistance was observed, thus corresponding result could be applied to evaluate the cake thickness directly by means of this mode in practical applications. Moreover, using UTDR as a cleaning index to modify the membrane cleaning operation could increase the flux up to 35%, 10% and 8% while flux decreased to 100%, 70% and 50%, respectively. In brief, this study concludes that UTDR is an excellent instrument for fouling monitor and could be used as a cleaning index.

**Keywords:** Membrane fouling, Non-invasive technology, Ultrasonic time domain reflectometry, Membrane cleaning.

## 誌謝

碩士兩年生涯在此劃下句點，同時也代表生命另一個起始點，於此兩年研究日子中，由衷感謝吾師黃志彬教授及袁如馨教授，於研究生生活中給予耐心教導及正面鼓勵，不論於做事及待人處事上都收益良多，也讓我內心深觸感到踏實及溫暖；同時也感謝李篤中教授、鄭俊華教授及周珊珊教博士繁忙抽空前往並給予指教及建議，使此論文能更加完整。

感謝東海大學鄧宗禹教授，於大學四年中細心教誨及栽培，讓我奠定研究上之基礎，也於鄧老師鼓勵下讓我進入更具挑戰自我能力之研究路途。感謝不斷給予支持、關心並總是無私教導的建宏學長與維傑，在我遇到研究瓶頸、挫折難過時都會給予建議及想法，並一同解決難題，感謝之情無法言表。感謝實驗室的大家長文彬、育俊及惠玲學長姐，有你們的幫助及生活點滴之紓發，讓我從碩一的懵懂無知，蛻變成爲一個懂得更多知識及獨立的研究生，真的很幸運能遇到這你們這些照顧學弟妹的學長姐們。衷心感謝碩二堅強陣容的成員，OK、狗狗及馬路，攜手共渡繁雜及煎熬的考試和報告，一起分享心事和打打鬧鬧，讓令人煩悶的碩士生涯多采多姿。同時感謝碩一的學弟妹們，讓黃 Group 和環工所增添了許多歡樂氣氛。更感謝 IF、佳玲學姐、樞董、阿妞、政毓、Kiwi 及韓森，感激你們在我生命中出現，缺少你們我的研究所回憶是不完整的。

最後，感激我的父母一路於我求學路途中支持及鼓勵我，讓我更有勇氣往前走，並提供我衣食無缺的生活，讓我能夠無憂無慮的完成我的學業，最後僅以論文獻給我的家人，願將此成果與你們分享。

謹誌

己丑盛夏 于竹塹

# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VII
圖目錄.....	VIII

第一章 前言.....	1
1-1 研究緣起.....	1
1-1-1 研究背景.....	1
1-1-2 技術瓶頸與需求.....	2
1-2 研究目的.....	3
1-2-1 研究動機.....	3
1-2-2 研究限制.....	3
第二章 文獻回顧.....	5
2-1 薄膜堵塞.....	5
2-1-1 影響薄膜堵塞因素.....	5
2-1-2 薄膜堵塞機制.....	7
2-1-3 薄膜堵塞指標.....	8
2-1-4 薄膜積垢清洗方式.....	9
2-2 薄膜積垢量測與監測方法.....	11
2-2-1 破壞性薄膜積垢量測.....	11
2-2-2 非破壞性薄膜積垢監測.....	11
2-3 超音波時域反射特性應用.....	14



2-3-1 超音波監測薄膜積垢 .....	15
2-3-2 超音波反洗程序 .....	16
第三章 實驗設備與方法 .....	19
3-1 實驗流程與設備 .....	19
3-1-1 實驗流程 .....	19
3-1-2 實驗設備 .....	21
3-2 實驗方法與操作參數 .....	27
3-2-1 實驗方法 .....	27
3-2-2 實驗操作參數設計 .....	28
3-3 薄膜積垢厚度之演算方式 .....	30
3-3-1 超音波時域反射訊號之演算 .....	30
3-3-2 薄膜積垢厚度之演算 .....	32
第四章 結果與討論 .....	33
4-1 背景干擾影響分析 .....	33
4-1-1 水中離子型態對超音波時域反射時間歷程之影響 .....	33
4-1-2 水中懸浮顆粒對超音波時域反射時間歷程之影響 .....	35
4-2 超音波時域反射訊號及薄膜操作參數相關性分析 .....	37
4-2-1 超音波時域反射訊號於不同操作參數及時程之變化 .....	37
4-2-2 超音波時域反射訊號之振幅變化探討 .....	49
4-2-3 薄膜操作參數相關性分析 .....	50
4-3 表面積垢型態探討與微觀剖析 .....	58
4-3-1 不同時程薄膜表面積垢程度 .....	58
4-3-2 SEM 分析薄膜表面型態 .....	59
4-4 清洗效能與清洗啟動操作參數探討 .....	62
4-4-1 傳統依據通量衰減率作為啟動清洗操作點之探討 .....	62

4-4-2 應用 UTDR 作為啟動清洗操作點之探討 .....	66
4-4-3 應用 UTDR 監測清洗效率之探討 .....	71
第五章 結論與建議 .....	73
5-1 結論 .....	73
5-2 建議 .....	74
參考文獻 .....	75



## 表目錄

表 4.1 超音波時域反射技術之設備規格及應用 .....	39
表 4.2 薄膜過濾操作時間與超音波反射振幅之相關性 .....	50
表 4.3 依據不同反洗起始指標進行反洗操作程序之比較 .....	69



## 圖目錄

圖 3.1 實驗流程架構 .....	20
圖 3.2 設備流程 .....	21
圖 3.3 掃流式薄膜過濾模組裝置 .....	22
圖 3.4 積垢溶液進流幫浦 .....	23
圖 3.5 濾液出流幫浦 .....	23
圖 3.6 超音波探頭 .....	24
圖 3.7 發射及接收器 .....	24
圖 3.8 數位式示波器 .....	24
圖 3.9 訊號自動擷取控制設備 .....	25
圖 3.10 透膜壓力計 .....	25
圖 3.11 超音波於薄膜模組之反射訊號估算 .....	31
圖 3.12 超音波監測空白薄膜之反射訊號 .....	31
圖 3.13 超音波時域反射於(a)空白薄膜(fresh membrane) (b)積垢層形成薄膜上之訊號 .....	32
圖 4.1 硫酸鈣溶液於(a) 0 ppm (b) 100 ppm (c) 500 ppm (d) 1000 ppm (e) 1500 ppm (f) 2000 ppm 之超音波時域反射訊號 .....	34
圖 4.2 高嶺土懸浮顆粒於(a) 0 ppm (b) 5 ppm (c) 10 ppm (d) 100 ppm (e) 500 ppm (f) 2000 ppm 之超音波時域反射訊號 .....	36
圖 4.3 未固定透膜壓下高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L)於下列操作時間 (a) 0 min (b) 50 min (c) 130 min (d) 300 min (e) 490 min (f) 570 min 之超音波時域反射訊號 .....	43
圖 4.4 未固定透膜壓下硫酸鈣溶液(1.0 g/L)於下列操作時間 (a) 0 min (b) 50 min (c) 220 min (d) 280 min (e) 350 min (f) 410 min 之超音波時域反射訊號 .....	44

圖 4.5 固定透膜壓下高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L)於下列操作時間 (a) 0 min (b) 20 min (c) 60 min (d) 120 min (e) 240 min (f) 790 min 之超音波時域反射訊號 .....	47
圖 4.6 固定透膜壓下高嶺土懸浮顆粒(1.5 g/L)於下列操作時間 (a) 0 min (b) 20 min (c) 60 min (d) 120 min (e) 450 min (f) 570 min 之超音波時域反射訊號 .....	48
圖 4.7 於未固定透膜壓下過濾高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L)操作時間與透 膜壓力、透膜通量及積垢厚度之變化 .....	51
圖 4.8 於未固定透膜壓下過濾硫酸鈣溶液(1.0 g/L)操作時間與透膜壓 力、透膜通量及積垢厚度之變化 .....	52
圖 4.9 於未固定透膜壓下過濾高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L)濾阻與積垢厚 度之趨勢變化 .....	52
圖 4.10 於未固定透膜壓下過濾硫酸鈣溶液(1.0 g/L)濾阻與積垢厚度 之趨勢變化 .....	53
圖 4.11 分別過濾 0.5 g/L、1.0 g/L 及 1.5 g/L 濃度之高嶺土懸浮顆粒其 操作時間與透膜通量衰減之變化 .....	54
圖 4.12 不同高嶺土懸浮顆粒濃度(0.5 g/L 及 1.5 g/L)對於積垢厚度之 影響 .....	55
圖 4.13 高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L 及 1.5 g/L)濾阻與薄膜積垢厚度之趨 勢變化 .....	57
圖 4.14 表面觀察於下列操作時間(a) 20 min (b) 60 min (c) 120 min (d) 240 min 之積垢程度 .....	59
圖 4.15 高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L)於下列操作時間之 SEM 分析(600X) (a) 0 ppm (b) 20 min (c) 60 min (d) 120 min (e) 240 min (f) 360 min (g) 480 min (h) 790 min .....	61
圖 4.16 依據透膜通量衰減率達 100% 進行 6 次反洗操作其時間與逐次	



反洗後透膜通量衰減之變化 .....	64
圖 4.17 依據透膜通量衰減率達 70% 進行 6 次反洗操作其時間與逐次 反洗後透膜通量衰減之變化 .....	64
圖 4.18 依據透膜通量衰減率達 50% 進行 6 次反洗操作其時間與逐次 反洗後透膜通量衰減之變化 .....	65
圖 4.19 依據透膜通量衰減率達 30% 進行 6 次反洗操作其時間與逐次 反洗後透膜通量衰減之變化 .....	65
圖 4.20 依據超音波時域反射訊號於(a) 0 min (b) 10 min (c) 18 min (d) 20 min 之變化進行反洗操作程序 .....	67
圖 4.21 利用超音波時域反射訊號啟動 6 次反洗實驗其時間與初始透 膜通量之變化 .....	68
圖 4.22 依據傳統通量衰減率及超音波反射訊號分別於六次反洗操作 後其初始透膜通量變化 .....	70
圖 4.23 依據超音波反射訊號反洗指標個別與傳統反洗指標之反洗結 果進行比較其反洗次數與透膜通量提升率之相關性 .....	70
圖 4.24 高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L)於(a)薄膜過濾操作時間達 64 min (b) 去離子水反洗薄膜 10 min 之超音波時域反射訊號 .....	71

# 第一章 前言

## 1-1 研究緣起

薄膜過濾為未來世代全球水處理技術之核心，然而薄膜過濾最大之缺失即是薄膜必會產生積垢(fouling)，導致透膜通量(Flux)衰減或透膜壓力(trans-membrane pressure, TMP)增加，造成薄膜堵塞現象及產能降低，甚至薄膜損壞或使用壽命降低，有鑑於此，本研究期望利用超音波時域反射特性，深入探討微觀現象之薄膜積垢機制，並利用超音波監測系統解決薄膜堵塞之問題，茲以提升薄膜應用價值。

### 1-1-1 研究背景

近年來，薄膜處理程序廣泛應用於淨水及廢污水的處理上，主要原因為其可得到相當良好之處理效果，與傳統物化處理程序相較下，薄膜程序能有效提升水質、節省空間、節省化學藥劑及減少污泥之產生等優點。但隨著操作時間增加，易造成濃度極化(concentration polarization)及薄膜積垢(membrane fouling)，造成薄膜回收率(recovery rate)、脫鹽率(rejection rate)下降，操作費用增加，並縮短薄膜使用之壽命。

然而，薄膜過濾通常會產生濃度極化與薄膜積垢現象，此會造成薄膜過濾時滲透液(permeate)通量衰減。濃度極化由於溶質在薄膜表面累積所引起，屬於可逆反應，因此大多以掃流(cross flow)方式使流體流經薄膜表面，藉由流體所產生之剪應力將薄膜表面之溶質帶走，以減緩濃度極化現象(Shen *et al.*, 2003)。

由此可知薄膜積垢為造成薄膜過濾滲透液通量衰減之最大主因，故如何降低薄膜積垢應為影響薄膜過濾成效的關鍵。舊有預防

薄膜積垢問題之方法，主要為提供薄膜飼水良好前處理及適時清洗薄膜，一般常用之前處理為砂濾、混凝加砂濾、活性炭吸附、MF 和 UF 預濾及添加氧化劑和抗垢劑等，適時清洗薄膜亦可有效回復滲透通量，並提升薄膜使用壽命(Durham and Walton, 1999; Sakol and Konieczny, 2004)。

### 1-1-2 技術瓶頸與需求

薄膜水處理技術於實務應用上，係以經驗參數來進行操作，舉例而言，以固定操作時間間距來進行反洗，或以透膜通量降低、透膜壓力升高至一定程度或定值後，即啟動反洗，然而，執行反洗點之決策時間點，並無經過科學性計算與實驗測試，目前多以經驗來決定操作參數，此乃嚴重影響薄膜淨水效能與使用壽命，增加操作成本與維護上衍生之問題。

此外，傳統觀察薄膜堵塞程度之方法，多以掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)評估，其為破壞性監測方式，此方法可能會導致評估失真，且無法即時瞭解實廠過濾之實況。因此，未來世代將需要一種先進薄膜堵塞程度之監測方法，具有非破壞性、即時監測性及高靈敏性等特性，藉以作為更深入瞭解薄膜積垢機制之工具，輔以從根本上解決薄膜積垢問題。有鑑於此，本研究認為超音波時域反射方法均具有此等特性，故將藉由此方法瞭解薄膜堵塞程度之微觀現象，其優勢如下：

1. 能藉由超音波特性所獲得之振幅及其反射時間相關性，進而有效監測薄膜表面積垢現況，並能有效監測積垢物形成，例如硫酸鈣、蛋白質及 microbiological communities 堵塞物等；
2. 可同時具有即時監測薄膜表面濃度極化及積垢現象之特性；
3. 具高靈敏度之積垢厚度量測能力。

## 1-2 研究目的

本研究目的係利用超音波時域反射裝置，作為監測薄膜堵塞程度分析之工具，據以找出解決薄膜堵塞問題之方法，提升薄膜應用價值。

### 1-2-1 研究動機

薄膜於應用上之技術瓶頸為薄膜積垢現象，此會造成透膜通量衰減、使用壽命縮短，相對提高操作成本，因此，藉由瞭解薄膜堵塞程度，即可依據監測評估狀況擬定薄膜抗垢方案，因此，本研究目的係建置一套超音波時域反射之薄膜堵塞程度分析裝置，用以監測薄膜原水處理之薄膜積垢與濃度極化現象，於未來應用層面上，在薄膜達到完全堵塞前，即可於臨界時間點上進行清洗程序，避免薄膜進入透膜壓力遽升階段(TMP Jump)而影響到薄膜壽命。由於當薄膜進入該階段時，薄膜清洗之滲阻不可回復比例將提升，導致薄膜效能降低。綜上所述，本研究目的與目標彙整如下：

1. 建置先進超音波時域反射裝置，作為薄膜堵塞程度分析工具；
2. 研究透膜通量與積垢層之相關性，以及不同積垢型態所造成之監測影響；
3. 比較兩種積垢型態對薄膜堵塞之影響；
4. 依據薄膜堵塞程度評估之結果，提出薄膜反洗操作點之建議。

### 1-2-2 研究限制

超音波監測薄膜積垢之主要限制為超音波發射器能量大小、薄膜模組材質及探頭置放位置之準確度，其會造成超音波反射訊號及積垢厚度之偵測極限有差異，長期監控之數值需於後續研究深入探討。





## 第二章 文獻回顧

### 2-1 薄膜堵塞

薄膜於水處理上可獲得相當有效之處理效率且可節省成本，但隨過濾時間增加將造成薄膜堵塞，因而使得透膜通量隨之降低，導致水處理之成本提升，縮短薄膜壽命並降低薄膜程序之經濟效益(Wang and Song, 1999)。薄膜堵塞主要分為可逆及不可逆積垢兩種，可逆積垢(reversible fouling)所造成之透膜通量損失可經由反沖洗程序(backflushing)回復；至於無法被反沖洗程序除去之部分，即為不可逆積垢(irreversible fouling)(Lin *et al.*, 1999)。

#### 2-1-1 影響薄膜堵塞因素

影響薄膜積垢之因素，除了薄膜孔徑大小、材質等本身性質外，操作條件方面包括溫度、透膜壓力(TMP)、進流濃度、流速、離子強度及 pH 值等，均為影響薄膜堵塞之因素。

薄膜材質主要分為有機及無機兩大類，有機薄膜亦分為親水性(如 cellulose acetate, CA)及疏水性(如 polyvinylidene fluoride, PVDF)兩種，對於疏水性薄膜於使用前，可加入改質劑(如乙醇)將薄膜改質為親水性，以減少薄膜表面吸附疏水性溶質並降低壓差。Laine *et al.* (1990)分析薄膜過濾含天然有機物水樣，發現疏水性薄膜較親水性薄膜易產生積垢，且於前處理程序仍無法有效預防積垢之發生。Malgorzata *et al.* (1999)研究指出薄膜親水性越高，其過濾清水及腐質酸溶液之滲透性越高，由顆粒所造成之積垢較少。薄膜孔徑部分，Kawakatsu *et al.* (1993)以 MF 及 UF 薄膜過濾不可壓縮粒子及可壓縮微生物粒子，對於不可壓縮粒子，當粒徑相近於薄膜孔徑時，穩定濾速為最大值；而對於微生物，當粒徑為薄膜孔徑 10 倍時，

穩定流速則為最大值。

Nomura *et al.* (1989)指出於固定壓力控制下，操作溫度增加對於透膜通量影響為改變流體黏滯度及密度，因而擴散係數增大，導致透膜通量增加。Chen *et al.* (1997)提出當操作壓力增加則透膜通量隨之提升，而滲透壓逐漸增大，濃度極化現象漸趨明顯，透膜通量則趨近於定值，不再受透膜壓差影響，此時透膜通量稱為臨界通量(limiting flux)，此乃由於濃度極化層之阻力隨透膜壓差增加所致。雖然提高透膜壓力可使透膜通量提升，但高壓下導致薄膜壓縮緊密阻礙流體通過，並加快劣化現象造成不可逆積垢之形成，因此操作壓力需謹慎控制。

當薄膜處理之污染物濃度較高時，所得濾液通量會比濃度低之廢水處理來的低，並較快達到穩定通量，主要原因為濃度極化及積垢產生(Zhang and Song, 2000)。Bourgeois *et al.* (2001)指出廢水中顆粒大小而言，顆粒粒徑越大，所形成之濾餅濾阻較小，且濾液通量較高；小顆粒所造成之濾阻較高，並使薄膜孔洞縮小或堵塞(blocking)。離子強度及酸鹼值為影響膠體顆粒穩定性之因素，當離子强度高，顆粒表面因帶電形成電雙層壓縮，導致顆粒集結形成更大膠羽；酸鹼值主要影響顆粒及薄膜表面之帶電性(Jonsson *et al.*, 1996)。Jones *et al.* (2000)利用酸鹼值及離子強度控制蛋白質及腐質酸，其因靜電作用而吸附於薄膜表面，造成長期堵塞，無法以水力清洗回覆濾液通量。

上述各影響薄膜操作之因子，不論任一因子均非單一存在，其具有相互影響之特性，因此，於薄膜過濾操作程序中，必須全面性考量任一可能造成影響之參數。

## 2-1-2 薄膜堵塞機制

薄膜堵塞機制隨水中污染物種不同亦有所差異，包括生物性、有機性、膠體性及化學性等。Pignon *et al.* (2000)提出產生薄膜積垢機制包括吸附(adsorption)、膠聚(gelation)、堵塞(blockage)等三種方式，上述三者中溶質吸附現象為不可逆反應，其膠層主要由化學鍵所形成，無法以物理清洗方式完全去除，一般均採取化學清洗方式。de Barros *et al.* (2003)指出，薄膜積垢現象因原水中物質累積於薄膜表面或孔隙中所造成，主要機制為凝膠/濾餅於薄膜表面形成、孔洞堵塞(pore plugging)及孔洞縮小(pore narrowing)，除上述機制外，亦有顆粒堵塞於孔洞之現象，當薄膜孔洞逐漸變小時，濃度極化現象越嚴重，進而導致薄膜積垢現象惡化。Kweon and Lawler (2004)指出積垢現象應為複合型式發生，其利用 UF 薄膜處理天然原水，由結果提出無機物、有機物及顆粒性物質均會造成薄膜堵塞，而有機物本身之親疏水性與帶電性均會影響薄膜積垢程度，其亦能吸附於顆粒上造成堵塞情形。

透膜通量下降主要因為積垢之形成，積垢又分為可逆及不可逆積垢，而造成可逆及不可逆積垢主要由於濃度極化及生成於薄膜表面之膠體(glue)或濾餅(cake) (Mulder, 1996)。Pirbazari *et al.* (1992)認為濃度極化為堆積於薄膜上之有機物可藉由反沖洗除去，為一種可逆積垢。Bourgeois *et al.* (2001)於超過濾程序之研究指出，被薄膜阻隔之分子於薄膜表面累積，因此產生濃度極化及積垢現象，進而導致透膜通量下降。Bian *et al.* (1999)指出於薄膜分離程序中，溶液中之溶劑可透過薄膜，而溶質則被薄膜所阻隔於薄膜表面上累積，造成靠近薄膜表面處之溶質高於整體濃度而形成濃度梯度，此現象即稱為濃度極化。

### 2-1-3 薄膜堵塞指標

自 1980 年代開始，已有許多研究著手發展薄膜堵塞指標，主要由於薄膜過濾程序均需面對之嚴重問題，即為薄膜積垢，因此，薄膜堵塞指標主要為預測、避免及減少積垢對薄膜產生之影響 (Schipper and Verdouw, 1980; Kremen and Tanner, 1998)。

薄膜積垢為複雜現象，傳統多為利用透膜通量下降、透膜壓力遽升、進流與透膜濾液濃度變化，同時亦利用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM)、X 光繞射技術 (X-ray diffraction, XRD) 及 X 射線螢光光譜儀 (X-ray fluorescence Spectrometer, XRF) 來解釋薄膜積垢及預測其積垢之形成 (Dudley and Darton, 1996)。然而，上述方式所能獲得薄膜積垢動力變化資訊有限。SEM、XRD 及 XRF 之分析均屬於破壞性方式，並無法即時得知薄膜過濾實驗當下訊息，且透膜通量非必定可靠，由於濃度極化現象可能同時造成透膜通量之下降，因此，學者提出薄膜積垢指標評估薄膜積垢程度。

現今學者常用之薄膜積垢指標包括污泥密度指數 (silt density index, SDI)、修正堵塞指數 (modified fouling index, MFI)、微堵塞指數 (mini plugging factor index, MPFI) 及藍氏飽和指數 (langelier saturation index, LSI) 等，上述薄膜積垢評估之方式中，SDI、MFI、MPFI 為評估膠體或懸浮固體物所造成薄膜積垢之操作參數，其物理意義表示在薄膜表面上形成之積垢程度大小 (Yiantsios and Karabelas, 2002; Vrouwenvelder *et al.*, 2003; Khirani *et al.*, 2006)。已有學者提出 SDI 及 MFI 能用於評估有機物之積垢程度，Chuang *et al.* (2009) 提出可利用 SDI 及 MFI 來評估可溶性有機物質於薄膜積垢潛勢，其採用腐植酸、核酸、蛋白質及葡萄糖進行實驗，並由 MFI



指標之結果證實，腐植酸具造成薄膜積垢最大潛勢。

目前 SDI 已廣泛被應用於廢水處理上，作為判斷薄膜前處理單元是否達到良好處理效果指標，例如採用 NF 及 RO 過濾之進流水其 SDI 值則分別需小於 3 及 4 (Boerlage *et al.*, 1997)。此外，LSI 指標即為評估金屬化物沉積或腐蝕性與否，為避免薄膜於操作過程因金屬化物沉積而造成薄膜堵塞。以碳酸鈣為例，當  $LSI > 0$  則表示有碳酸鈣析出， $LSI < 0$  則表示碳酸鈣呈鈣離子及碳酸根離子形態存在水中，為防止碳酸鈣沉積於薄膜上，LSI 為判斷碳酸鈣於薄膜上沉積與否之重要指標。

#### 2-1-4 薄膜積垢清洗方式

為減緩積垢形成及解決透膜通量衰減之問題，Guizard and Rios (1996)提出可利用物理、化學清洗及水力模式設計等方式來提升薄膜使用效率，其中最常使用為化學清洗(cleaning)或物理之反沖洗(backflushing)方式，即可有效降低薄膜堵塞之情形，延長薄膜使用壽命，並節省操作成本。

薄膜積垢清洗方式中，以化學清洗最為常見，一般採用去垢劑、稀酸或稀鹼進行清洗，試劑之選擇須考量能否除去沉積於膜面之積垢而不損壞薄膜表面。Crozes *et al.* (1997)指出利用化學藥劑反洗時，pH、洗劑濃度、清洗時間及操作條件等皆須考量。而 Mohammadi *et al.* (2002)指出利用 PS 薄膜進行蛋白質、脂肪及礦物質之過濾操作，於薄膜積垢後採用 0.6~0.8 M NaOH 洗劑清洗，具透膜通量之最大回復率，倘若濃度過高反而造成透膜通量之回復率下降。Srisurichan *et al.* (2005)指出於薄膜蒸餾製程中，採用 PVDF 薄膜過濾商業腐植酸，當薄膜達堵塞後進行清洗程序，以去離子水循環清洗二小時，並以 0.1 M NaOH 清洗二十分鐘，結果顯示透膜



通量回復率可達 87.5%。Zondervan and Roffel (2007)評估不同清洗試劑針對 UF 薄膜過濾表體水清洗效率，並統整現今文獻所提及不同積垢物之來源、清洗試劑之效率及可能影響之因素，採用含有機物之表體水質，以不同試劑進行清洗實驗，其中以鹼性試劑及氧化劑之結果較佳。Chesters (2009)提出可抑制薄膜積垢之 Genesys PHO 及 Genesys DW 兩種抗垢試劑(antiscalant)，針對一般易於薄膜表面產生結垢之硫化鋇及硫化鋁進行抗垢研究，並提出不同鋁矽酸鹽物質易快速沉積於薄膜表面造成透膜通量下降，進而研發 Genesys 730 殺菌劑具有螯合與介面活性劑之特性，可效清除微生物及黏土(clay)積垢。

物理清洗部分，一般則採用反沖洗程序(backflushing)，可去除部份於薄膜表面或孔徑之可逆及不可逆積垢，依據反洗頻率及時間差異又可細分為 backflushing、backpulsing 及 backshocks 此三種。Redkar *et al.* (1996)採高頻率反向動脈沖洗使濃度去極化，並避免濾餅形成。Srijaroonrat *et al.* (1999)評估反沖洗程序對於陶瓷薄膜進行乳膠分離之影響，指出不論於任何反洗操作條件下，反沖洗可提升透膜通量之穩定，且長期操作下，經反洗之透膜通量較未經反洗高。Bertram *et al.* (1993)利用二氧化矽之混合物作為積垢來源，結果指出部分積垢物可經週期性反洗去除，但部分則否，推論反洗操作僅能移除於薄膜表面之積垢層，但無法將所有薄膜孔徑之顆粒去除。Gabras and Szaniawska (2009)採用反洗操作程序減緩酵母懸浮溶液於陶瓷薄膜過濾所形成之積垢，並結合數值分析法進行評估，反洗實驗結果證實能有效減緩通量衰減。近來學者亦提出超音波反洗程序，其為物理清洗方式，鄭 (2002)利用超音波清洗 RO 薄膜結垢，結果證實超音波配合檸檬酸進行薄膜結垢之清洗程序，有極佳

之除垢效果與良好滲透回復率，且以超音波進行多次清洗並不會破壞薄膜。

由上述文獻可知，物理清洗相較於化學清洗損害薄膜程度較低，適時反洗可有效減緩透膜通量衰減。本研究以具有即時、線上與非破壞特性之超音波設備監測薄膜積垢情形，期望可維持此等特性，於操作過程中未將薄膜取出進行化學清洗，僅以去離子水進行反洗操作程序。

## **2-2 薄膜積垢量測與監測方法**

積垢為薄膜過濾產生之問題，將影響薄膜使用壽命及操作成本，傳統監測薄膜積垢多以觀察透膜通量衰減及透膜壓力遽升兩種方式判斷，然而，傳統監測方式並未能有效觀察薄膜積垢過程及其厚度，現今許多學者致力於研究具即時、線上及非破壞等特性之監測方法，深入觀察薄膜積垢厚度及特性。

### **2-2-1 破壞性薄膜積垢量測**

一般監測薄膜積垢厚度主要包括破壞性及非破壞性兩種。破壞性方式包括烘乾秤重、重建薄膜濾餅之厚度等。Al-Malack and Anderson (1996)採用烘乾秤重方式評估高錳酸鉀顆粒於薄膜表面之沉降動力過程，但此方法較複雜且操作程序所造成之誤差值甚大。Vyas *et al.* (2000)提出重建濾餅厚度之破壞性方式，進行評估管狀薄膜之濾餅厚度及孔隙度，上述之破壞性量測方式可測量薄膜積垢厚度及孔隙，但實際能提供薄膜積垢厚度之資訊相當有限。

### **2-2-2 非破壞性薄膜積垢監測**

上述之破壞性方式所採用手法包括烘乾秤重方式或採用重建濾餅厚度方法，此兩種方式並無法觀察薄膜積垢形成過程，因此學

者紛紛致力於研究非破壞性方式進行薄膜積垢之評估與觀察。針對非破壞性之監測方式，Chen *et al.* (2004)回顧現今所採用之非破壞性方式觀察薄膜處理程序，其中主要分為兩大部分，以光學及非光學監測薄膜積垢形成及其液相臨界層，分別指出光學及非光學監測方式之差異並進行比較。

## 1. 光學式薄膜積垢監測

光學監測方式包括：

(1)直接式觀測穿透薄膜(direct observation through the membrane, DOTM) (Li *et al.*, 2003)，Mackley and Sherman (1992)提出以 DOTM 進行觀察顆粒物質於 MF 薄膜表面產生積垢情形，並採用放大影像攝影器記錄薄膜表面之濾餅及顆粒物質移動情形，結果證實掃流速度提升可減少顆粒於薄膜表面沉降及濾餅之產生。Li *et al.* (2000)利用 DOTM 進行觀察酵母及膠體顆粒物質於薄膜表面積垢之情形，並比較不同掃流速率下所造成之相異結果，證實 DOTM 能有效觀察顆粒沉降及其顆粒相互影響於薄膜表面。此方法之限制為薄膜模組穿透性高低，採用之材質則須謹慎以避免干擾，且此方式無法觀測顆粒於薄膜表面沉降及顆粒間之相互作用；

(2)雷射三角光束(laser triangulometry)。Altmann and Ripperger (1997)應用雷射三角光束技術即時監測於不同過濾條件下所形成濾餅厚度之變化，指出於定壓下能快速使濾餅厚度達穩定態。Ripperger and Altmann (2002)利用矽藻溶液於定壓下進行過濾，同樣以雷射三角光束進行觀察，證實透膜通量及濾阻數值與此方式監測積垢形成一致，然而此方法主要受限於解析度進而影響實驗結果之精確性；

(3)光感測器(photosensor)，Tung *et al.* (2001)提出利用光遮罩感測器(photointerrupt sensor)進行泥漿(slurry)之濾餅厚度分佈即時監測，泥漿濃度、攪拌速度、背景光值及色度均會影響其監測之準確度，結果證實此方法可有效監測之濾餅厚度介於 10  $\mu\text{m}$  至 5 mm 之間，因此認為此方法能有效監測濾餅厚度。而上述方式除了其解析度較低外，均須採用特定之發射探頭、薄膜處理系統及薄膜進行實驗，且上述方式其操作技術及專業性較低。

## 2. 非光學式薄膜積垢監測

非光學監測方法可改善光學方式解析度較低問題，且此方法之探針較為複雜並具多樣性，能提供較完整數據及顯示影像。非光學量測或監測薄膜積垢厚度方式分別包括：

- (1)核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR)，NMR 主要限制除操作成本昂貴外，其數值輸出轉碼順序必須具有高專業度進行判斷，且所獲得現象範圍有限(La Heij *et al.*, 1996)。Pope *et al.* (1996)利用管狀薄膜進行分離油水乳膠感光劑，並採用 NMR 微影像定量並觀察其濃度極化之厚度，結果證實 NMR 微影像可有效觀察極化層厚度。Airey *et al.* (1998) 利用  $^1\text{H}$  NMR 微影像觀察二氧化矽懸浮膠體顆粒於單一管狀薄膜模組之濃度極化現象，所得之 NMR 微影像利用空間分部繪製以備觀察，結果證實 NMR 顯像可判斷濃度極化程度，且可觀察濃度極化層之分佈狀況；
- (2)局部 X 射線掃描(computer aided tomography, CATSCAN)，Till *et al.* (1995)指出 CATSCAN 能有效應用於監測泥漿沉澱過程中泥漿濃度及沉積高度；
- (3)微角度中子散射(small angle neutron scattering, SANS)，Su *et al.* (2000)利用陶瓷薄膜過濾牛血清蛋白(bovine serum albumin, BSA)



及人類血清蛋白(human serum albumin, HSA)其濃度均控制於  $1 \text{ g/dm}^{-3}$ ，並同時以 SANS 監測沉澱於薄膜孔徑內之蛋白質，控制 pH 及不同流速比較實驗結果；

- (4)X 射線微影像(X-ray microimaging, XMI)，Yeo *et al.* (2005)提出應用 XMI 具有之非破壞特性進行監測過濾程序實驗，利用單一中空纖維膜過濾氫氧化鐵進而以 XMI 監測薄膜積垢程度，證實此方法具有高解析度能有效即時監測薄膜積垢現象；
- (5)電濾阻光譜(electrical impedance spectroscopy, EIS)，Gaedt *et al.* (2002)分別提出 EIS 相關理論及實驗，利用 EIS 特性於離子溶液中將鉑鍍於 UF 薄膜表面，並評估薄膜孔隙率及其粗糙度，結果證實 EIS 具有監測薄膜表面之積垢孔隙率；
- (6)超音波反射特性(ultrasonic reflectometry)，Li *et al.* (2002)採用 MF 過濾程序處理造紙廠廢水，以超音波時域反射方法監測薄膜表面積垢情形，證實此方法能有效即時監測薄膜積垢之程度。

上述之方式成本昂貴、操作技術複雜且限制較多，而超音波時域反射法除了具有上述即時、線上及非破壞特性外，且成本較低、操作技術簡易及限制較少，應為較佳之監測方式。因此，本研究利用超音波時域反射方式監測薄膜表面之積垢或濃度極化現象，並於超音波可監測薄膜積垢形成之初始，即進行清洗操作程序，評估此反洗起始點之薄膜處理效率，茲以提升薄膜使用壽命。

### 2-3 超音波時域反射特性應用

超音波時域反射特性多應用於檢測木材乾燥過程開裂情形與製材品(lumber)之缺點檢測及分等(Fuller *et al.*, 1995)。Wang *et al.* (2001)利用超音波之縱向及橫向超音波傳遞速度進行評估木材單板性質、木質複合材料性質之物理和機械性質。超音波時域反射特性



除上述應用外，Peterson *et al.* (1998)提出利用超音波時域反射法應用於 RO 處理程序中薄膜之壓縮性，隨後並相繼提出相關研究，均證實此監測方式之可行性。

### 2-3-1 超音波監測薄膜積垢

近來已有學者證實利用超音波時域反射之特性，可有效並即時監測化學反應過程(Parthun *et al.*, 1995)，或是膠體形成過程及聚合物結晶情形(Alig and Tadjbakhsch, 1998; Reinsch *et al.*, 2000)，亦可有效監測薄膜積垢及濃度極化現象(Mairal *et al.*, 1999)。

Li *et al.* (2002)以超音波監測有機物積垢沉降於 UF 薄膜表面，並利用超音波反射(ultrasonic reflection, USRF)之電腦程式預測薄膜積垢厚度及程序，證實實際觀察與 USRF 模式預測具良好一致性。Sikder *et al.* (2006)利用超音波光譜圖像化觀察掃流式 MF 薄膜過濾天然褐色水體，証實超音波波形傳遞與其光譜圖像可進一步瞭解薄膜積垢之形成。Zhang *et al.* (2006)結合超音波與微電容感測器(capacitive microsensor)，監測 NF 薄膜過濾硫酸鈣溶液所形成之濃度極化現象及薄膜積垢，結果證實結合微電容感測器之監測靈敏度高於傳統超音波監測方式。Li *et al.* (2007)利用外加電場方式以 NF 薄膜過濾 1.8 及 0.3 mmol/L 碳酸鈣溶液，電場強度為 0.02 T，實驗過程結合超音波監測薄膜積垢變化，結果證實外加電場能有效減緩碳酸鈣於薄膜表面形成之結垢情形。Kujundzic *et al.* (2007)利用超音波反射頻率(ultrasonic frequency domain reflectometry, UFDR)之特性，監測早期生物膜於不同材質薄膜之形成，採用之超音波探頭中心頻率為 20 MHz，並將探頭沉浸於環狀式生物反應槽內，研究指出超音波反射頻率可有效監測早期生物膜於薄膜表面形成。Chong *et al.* (2007)利用超音波及添加氯化鈉作為追蹤劑監測 RO 薄膜積垢

情形，於固定通量之條件下，以 200 ppm 二氧化矽膠體作為積垢物來源，2000 ppm 之氯化鈉為背景離子溶液，發現濃度極化層增加 75% 其濾阻僅提升 22%，而超音波所獲之反射振幅及訊號與積垢形成具相關性，兩種方式可作為提前警示積垢形成之指標。Xu *et al.* (2009) 利用超音波監測高嶺土懸浮顆粒於中空纖維膜中之積垢程度，薄膜內外直徑分別為 0.8 mm 及 1.2 mm，並即時監測顆粒沉降於薄膜表面，所獲得時間與振幅反射訊號之結果，不僅可證實超音波監測之可行性外，亦能夠獲得最佳之反洗操作參數。Silalahi *et al.* (2009) 以掃流式平板模組及 MF 薄膜分離油乳膠感光劑，利用超音波即時監測顆粒孔徑大小對於油乳膠感光劑分離效率之影響，並結合 2D 與 3D 形象化圖示來顯示顆粒吸附於薄膜表面及壓縮情形，證實超音波可有效監測薄膜積垢情形。

上述超音波監測薄膜積垢之研究顯示，超音波時域反射監測技術已逐漸廣泛發展，由初始監測碳酸鈣、硫酸鈣及二氧化矽等無機物質延伸至生物膜(biofilm)、蛋白質等有機物質之監測，且超音波時域反射監測可結合微電容感測器藉以提升監測之靈敏度，或以外加電場方式減緩薄膜積垢形成，均證實上述方式可有效提升薄膜使用壽命。近來學者亦利用超音波頻率特性進行監測薄膜積垢，發展超音波反射(ultrasonic reflection, USRF)電腦模式預測薄膜積垢厚度及過程，有助於更清楚瞭解薄膜積垢機制。

### 2-3-2 超音波反洗程序

於上述小結可知，學者致力於研究超音波監測薄膜時，大多僅著墨於超音波監測薄膜積垢之可行性，改變不同薄膜模組、薄膜材質及積垢物來源進行實驗，或增加超音波監測薄膜積垢之靈敏度及提升薄膜處理效率，上述研究結果均證實超音波可有效應用於監測

薄膜積垢，然而，卻未針對薄膜積垢清洗以延長薄膜使用壽命進行探討，其中僅有少數研究提出薄膜清洗實驗，例如 Mairal *et al.* (2000) 系統式提出超音波時域反射特性應用於監測 RO 薄膜積垢及清洗，以 0.5 g/L 硫酸鈣溶液進行實驗，指出超音波初始振幅隨薄膜積垢形成而衰減，於薄膜清洗程序中，超音波亦可有效監測薄膜積垢清洗效率。Sanderson *et al.* (2002) 利用超音波監測無機鹽類於 RO 薄膜系統之積垢情形，以純水及稀鹽酸進行清洗實驗，由超音波振幅與掃描式電子顯微鏡(SEM)可知稀鹽酸清洗方式較佳。Li *et al.* (2003) 提出超音波監測 UF 薄膜系統過濾造紙廠廢水，比較表面流洗(forward flush)、超音波清洗(ultrasonic cleaning)及結合前兩者方式之清洗效率，其中以結合表面流洗與超音波之清洗方式具有較佳結果，證實超音波可監測薄膜積垢形成外，亦可作為評估薄膜積垢清洗效率之方式。

由上述研究可知，學者應用超音波監測薄膜積垢之形成及評估清洗效率，卻未將其應用作為一反洗起始指標，當超音波可監測積垢形成初始時，即進行反洗操作程序，證實此反洗指標於未來應用之可行性。因此，本研究應用超音波可監測積垢形成之特性，將超音波反射訊號作為一反洗起始指標，評估此方式與傳統反洗指標此兩者之薄膜處理效率，進而證實利用超音波反射訊號作為一反洗起始指標可減緩透膜通量衰減及提升薄膜使用壽命。



## 第三章 實驗設備與方法

### 3-1 實驗流程與設備

本研究流程分成四個階段，第一階段為軟硬體設計與建置，包含薄膜過濾模組之設計與組裝、超音波時域反射裝置之架設、線上即時透膜壓力、透膜通量監控及電腦自動記錄系統；第二階段為實驗參數設計與實驗執行，包含選定薄膜、積垢物來源及其型態，設定通量及反應停留時間等；第三階段為評估分析與應用階段，應用實驗所獲得之數據參數，作為薄膜堵塞程度之評估指標工具；最後第四階段為利用超音波反射訊號作為反洗起始點指標，並評估此方法與傳統反洗指標之效率差異，以作為未來薄膜反洗及操作優化之輔助工具。

#### 3-1-1 實驗流程

本研究之實驗流程架構如圖 3.1 所示，並於下列進行詳述及說明：

1. 建置薄膜過濾模組及系統；
2. 建置及製作平板式薄膜過濾裝置，並採用掃流式過濾型態；
3. 建置超音波時域反射硬體設備及其監測系統；
4. 進行反應槽材料之超音波傳導特性研究，以推算薄膜表面及其積垢物反射至偵測器之時間；
5. 確認實驗所需積垢物來源及設計系統操作條件；
6. 進行薄膜過濾程序之實驗；
7. 分析薄膜過濾之效能，包含透膜壓力、透膜通量等；
8. 優化示波器上所顯示薄膜表面層所引起之超音波反射訊號；
9. 評估水體變異對於超音波時域反射訊號之影響；

10. 利用超音波時域反射設備所監測之結果，進行薄膜表面積垢厚度計算；
11. 分析薄膜過濾效能以傳統指標及超音波時域反射訊號監測結果，進行薄膜堵塞程度之分析；
12. 上述流程最終所獲之分析，即能夠進行評估薄膜堵塞程度並進行反洗起始點之實驗，進而找出最適之薄膜反洗操作方法與策略。
13. 將上述薄膜堵塞程度之分析結果，找出優化反洗操作條件。

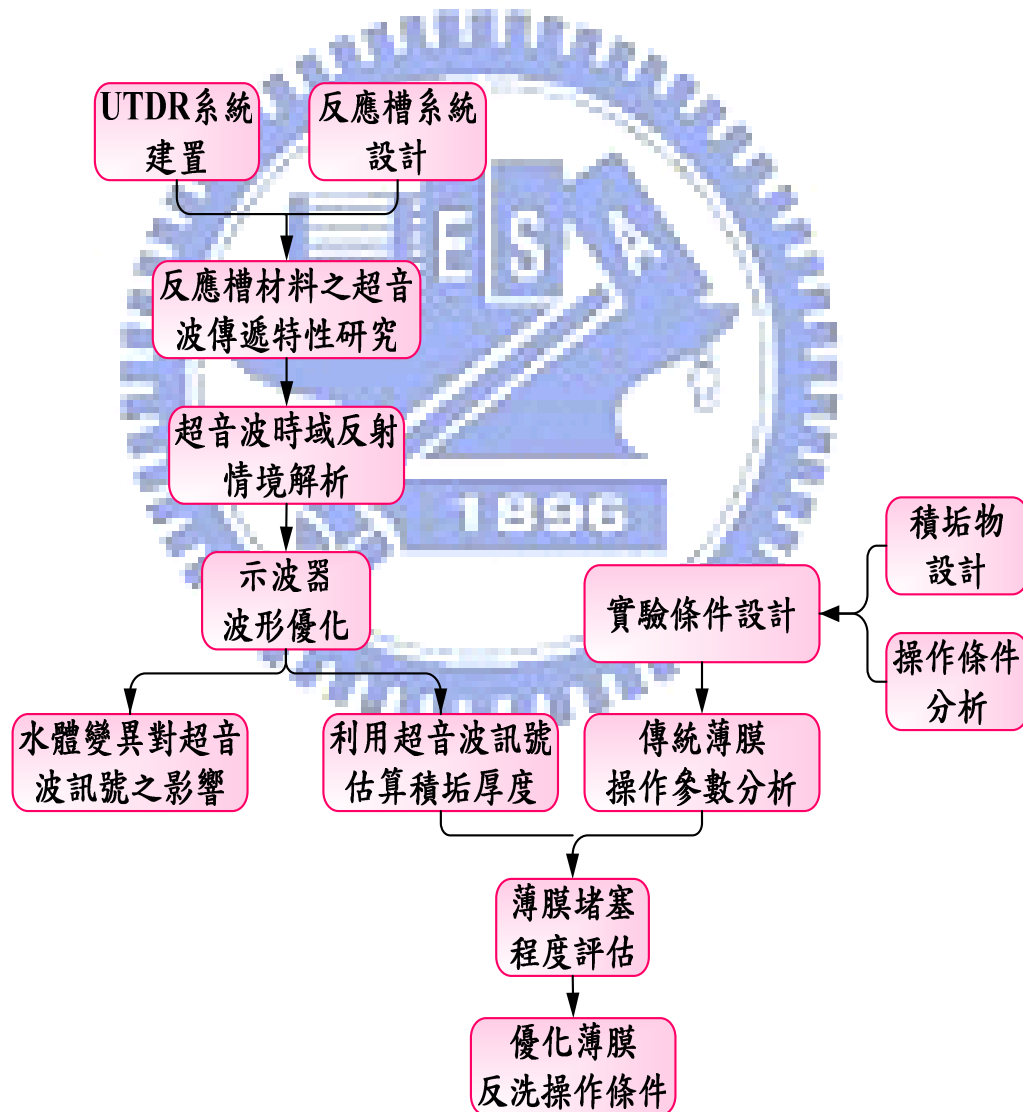


圖 3.1 實驗流程架構



### 3-1-2 實驗設備

本研究之實驗系統與設備說明如下：

#### 1. 實驗系統

本研究之實驗系統包含薄膜過濾反應系統(進料調勻槽、進水泵及抽水泵)、超音波時域反射裝置及系統(示波器、超音波發射與接收裝置)、透膜壓力計、薄膜通量量測設備與系統、自動記錄系統，整體系統如圖 3.2。

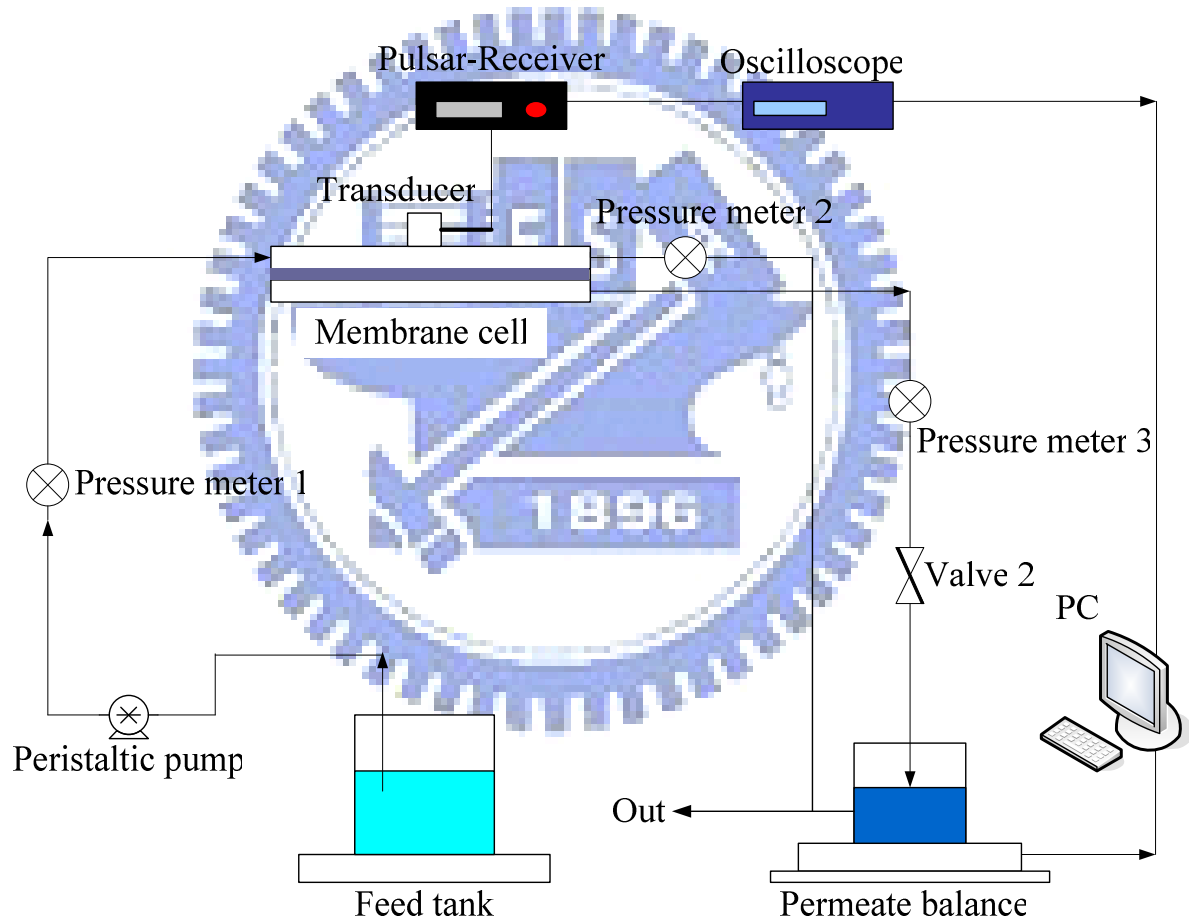


圖 3.2 設備流程

## 2. 薄膜過濾反應系統

設計一掃流式之薄膜過濾反應系統，作為超音波監測所採用之效能評估模組，過濾裝置設計圖如圖 3.3，其材質為壓克力製成，外層為平滑面，可藉由耦合劑加以緊密連接避免表面空氣使超音波傳遞產生散射。模組中心設計具有進水及出水之空間，薄膜則架設於兩水層之間，並以六根主要螺絲加以固定。進流部分以蠕動幫浦控制進流流速，薄膜另一端加裝壓力計以監測其透膜壓力，並於此端同樣利用幫浦以固定流速抽出，濾液通量即可利用精密天平進行即時監測。

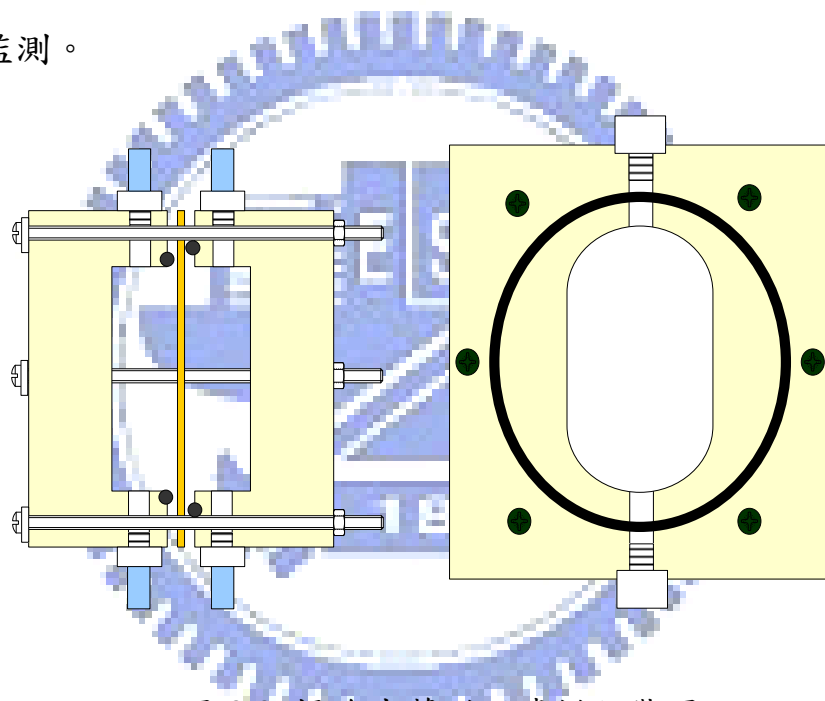


圖 3.3 掃流式薄膜過濾模組裝置

## 3. 液體傳輸之硬體裝置

(1) 積垢溶液進流幫浦: Cole Parmer Instrument Company, Model

7518-00 (如圖 3.4)。

(2) 濾液出流幫浦: Cole Parmer Instrument Company, Model

7518-10 (如圖 3.5)。

(3) 進料調勻槽: 5 L。



圖 3.4 積垢溶液進流幫浦



圖 3.5 濾液出流幫浦

#### 4. 超音波時域反射監測系統

超音波時域反射(ultrasonic time domain reflectometry, UTDR)監測系統主要由探頭(如圖 3.6)、發射及接收器(如圖 3.7)與示波器(如圖 3.8)三大部分組成，其探頭接於薄膜模組之壓克力上，超音波發射及接收器與示波器相接，最終示波器之顯示波形傳至電腦中。

- (1) 超音波：JBS, PR35 pluser/receiver；
- (2) 探頭：Technisonic, Research, Inc., CF-1003-HR, 10.0 MHz；
- (3) 示波器：Tektronix TDS 1002B (two channel digital storage oscilloscope) 60 MHz, 1 GS/s。

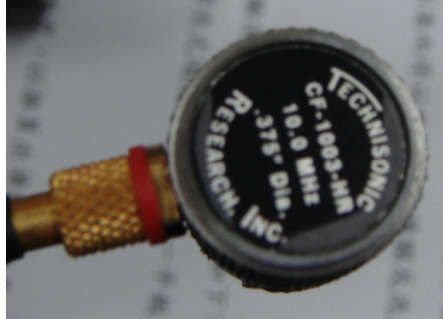


圖 3.6 超音波探頭



圖 3.7 發射及接收器

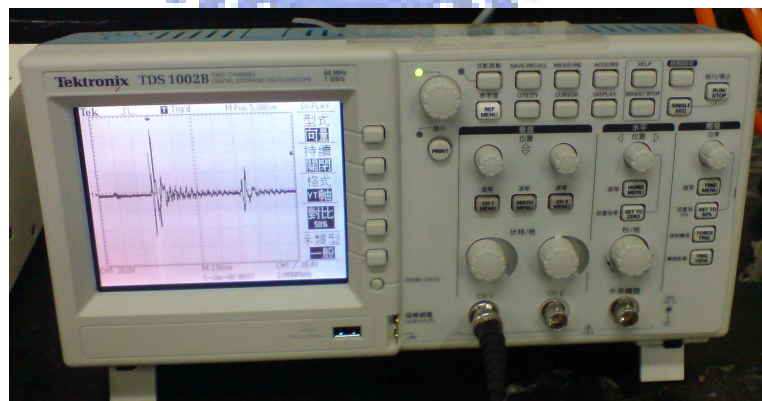


圖 3.8 數位式示波器

## 5.線上即時監控裝置

- (1) 訊號自動擷取控制設備：如圖 3.9，控制透膜壓力維持定值，並與下述兩種即時監控裝置之訊號連接。
- (2) 透膜壓力計：BD SENSORS, TC-316, input : -1~0 bar, output : 4~20 mA/2-wire (如圖 3.10)，所得數據自動記錄於電腦資料庫；
- (3) 透膜通量監測：利用天平進行濾液稱重，所得之數據自動記錄於電腦資料庫。

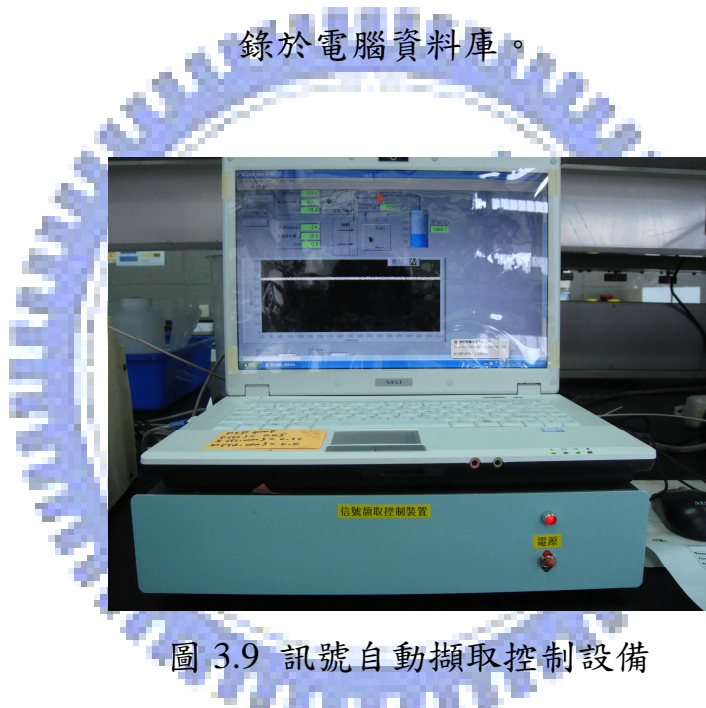


圖 3.9 訊號自動擷取控制設備

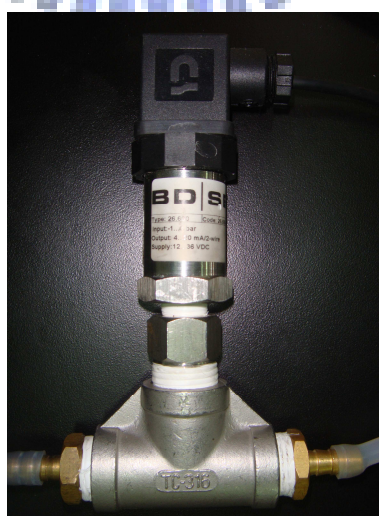


圖 3.10 透膜壓力計

## 6.場發射掃描式電子顯微鏡

場發射掃描式電子顯微鏡(field emission gun scanning electron microscopy, FEG-SEM)由電子槍產生之電子束於 10-25 K 之加速電壓下形成加速電子，電子束掃描樣品表面，激發出二次電子被偵測器所接收，在經訊號放大處理後，由陰極射線管顯現影像。SEM 除可用於觀察物體之表面型態外，亦可作微區之化學組成分析，本研究以 SEM 進行薄膜表面之積垢程度之辨別，並藉以證實超音波監測之可行性。





## 3-2 實驗方法與操作參數

### 3-2-1 實驗方法

本研究利用高嶺土及硫酸鈣兩種不同物質，模擬原水中之積垢物來源，依照不同積垢物性質選擇適用薄膜種類以進行實驗。並評估背景干擾對於超音波反射訊號之影響，採用高嶺土(顆粒懸浮)及硫酸鈣(離子型態)進行實驗。由於薄膜過濾過程中，高嶺土及硫酸鈣此兩種積垢物均會於薄膜表面產生積垢層或濃度極化現象，而此兩種積垢物造成薄膜堵塞之機制亦有所不同，因此針對積垢物所造成堵塞型態之不同，亦屬本研究論文進行探討之處。

本研究之薄膜堵塞程度分析方法，說明如下：

1. 線上即時監控透膜通量及透膜壓，並繪製成相關趨勢圖；
2. 利用超音波於模組傳遞之特性與經由示波器所獲之訊號，進行薄膜表面積垢過程之即時監測，並經由調整示波器以獲得最佳反射波形，所獲得之超音波波形則經由電腦系統所存取，最後再將波形轉化成積垢層厚度(dS) (如公式 3.1)，其 C 為超音波於介質中傳遞之速度，dT 為超音波遇到積垢層傳回探頭所需之時間，並繪製趨勢圖；

$$dS = 0.5C \, dT \quad (3.1)$$

3. 進行濾阻(Resistance) (如公式 3.2) 與積垢層厚度之相關性分析，茲以建立一個新型態之薄膜堵塞程度分析指標；

$$R = \frac{\Delta P}{\mu J} \quad (3.2)$$

4. 以場發射電子顯微鏡(SEM)進行薄膜表面結構微觀分析，作為薄膜堵塞程度分析之輔助工具；
5. 依據步驟 3 所建立之新型態之薄膜堵塞程度分析指標，進行優化

薄膜反洗操作條件之參考。

### 3-2-2 實驗操作參數設計

1. 進流通量： $1.7 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$

2. 反洗通量： $6.8 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$

3. 積垢物配製：

分別取 0.5 g、1.0 g、1.5 g 之硫酸鈣及高嶺土，溶於 1 L 之去離子水中，攪拌並置入超音波振盪器中 15~30 min 使其溶解，為後續實驗使用。

4. 薄膜選定：

依積垢物之性質不同，其採用之薄膜特性亦有所差異，由於高嶺土顆粒粒徑較大，當以高嶺土作為積垢物時，則採用台灣富利業廠商提供之商用微過濾薄膜(microfiltration membrane, MF)；而採用硫酸鈣作為積垢物時，此類型物質對於薄膜主要為結垢機制，且顆粒粒徑小於 0.1  $\mu\text{m}$ ，因此 MF 膜對於此類物質之去除率不高，此實驗之薄膜則採用超過濾薄膜(ultrafiltration membrane, UF)。

5. 超音波時域反射裝置操作條件設定

(1) 發射及接收器設定：

a. Echo/Through: 當 pluser/receiver 僅為一個探頭時，採用 Echo。

b. PRF: 刻度範圍 0~10，調整使顯示之波形無殘影即可。

c. REAL. GAIN (dB): 分為粗調(刻度範圍 0~70)及微調(刻度範圍 0~9)，將釋出之能量由探頭所接收，並將其訊號放大。

d. HP Filter (MHz): 刻度範圍 out、0.3、1.0 及 5.0，需涵蓋探頭之中心頻率，本研究之探頭其中心頻

率為 10 MHz，於此頻率上讓訊號可進入。

e. LP Filter (MHz): 刻度範圍 10、15、25 及 out，於此頻率下讓訊號進入。

f. Damping: 刻度範圍 0~10，所接受之訊號經由儀器做衰減。

g. Energy: 刻度範圍 1~4，釋出之能量越大，則訊號產生越大。

## (2) 示波器設定

a. Cursor: 游標選單，可量測時間、波峰高低差。

b. Acquire: 擷取，包括取樣、峰值檢測及平均值，本研究採用平均值且每 128 次記一筆。

c. Display: 顯示選單，本研究選定向量放大，持續，YT 軸。

d. Run/Stop: 開始與暫停，連續擷取或停止擷取波型資料。

e. Auto set: 自動設定，示波器處於自動模式，並且在沒有觸發的情況下擷取波形。

f. Vertical position: 垂直位置，令顯示之波形垂直位移。

g. Horizontal position: 水平位置，令顯示之波形水平位移。

h. Triggering level: 觸發位準，顯示邊緣或脈衝寬度觸發位準，具有正、負斜率之極限，其兩者所呈現之波形則有所差異，可移動位置使波形穩定。

j. Volts/div: 伏特/格，此切換鈕是將 INPUT 輸入端的信號電壓加以衰減，依分壓比率得到適當電壓，使螢幕顯示波形不致太大或太小。

k. Sweep time/div: 掃描時間、時基切換鈕，掃描時間可由此樞紐作階段可調之時基選擇，實驗所採用之值為 500 ns。

### 3-3 薄膜積垢厚度之演算方式

#### 3-3-1 超音波時域反射訊號之演算

薄膜模組中薄膜表面所反射之超音波訊號將顯示於示波器上，然而，於不同介面所產生之反射訊號複雜，需先以公式演算出薄膜之反射波所出現時段，以利擷取到正確之訊號，避免選擇錯誤超音波波形進行觀察，其演算方法如式 3.3，並以圖 3.11 詳述之。

$$T_{ref} = 2\left(1/(V_A/D_A)\right) + 2\left(1/(V_w/D_w)\right) \dots\dots\dots(3.3)$$

- $T_{ref}$ : 超音波發射之能量經由薄膜表面反射至偵測儀的時間歷程 ( $\mu s$ )
- $V_A$ : 超音波於該反應槽邊壁材料之音波傳遞速度 (m/s)
- $D_A$ : 反應槽邊壁寬度 (m)
- $V_w$ : 超音波於反應槽內水體之音波傳遞速度 (m/s)
- $D_w$ : 超音波探測器表面至薄膜表面距離 (m)

將本實驗硬體裝置規模參數如下，壓克力槽邊壁寬約為 0.015 m，反應槽內壓克力邊壁至薄膜距離約為 0.015 m，而超音波於壓克力及槽內水體之音波傳遞速度分別為 2900 m/s 與 1500 m/s，將上述之參數帶入式 3.3，本反應裝置之反應訊號出現時間點，可由下式 3.4 估算：

$$T_{ref} = 2[1/(2900(m/s)/0.015(m)) + 1/(1500(m/s)/0.015(m))] = 3.1 \times 10^{-5} \pm 5 ms \dots\dots\dots(3.4)$$

故可由式 3.4 所獲之反射時間落點為 31  $\mu s$ ，而實際顯示於示波器上 X 軸約落於 33.5~35.6  $\mu s$  時，其可擷取到超音波於薄膜表面反射歷時(如圖 3.12 所示)，所獲超音波反射訊號則可進行觀察。

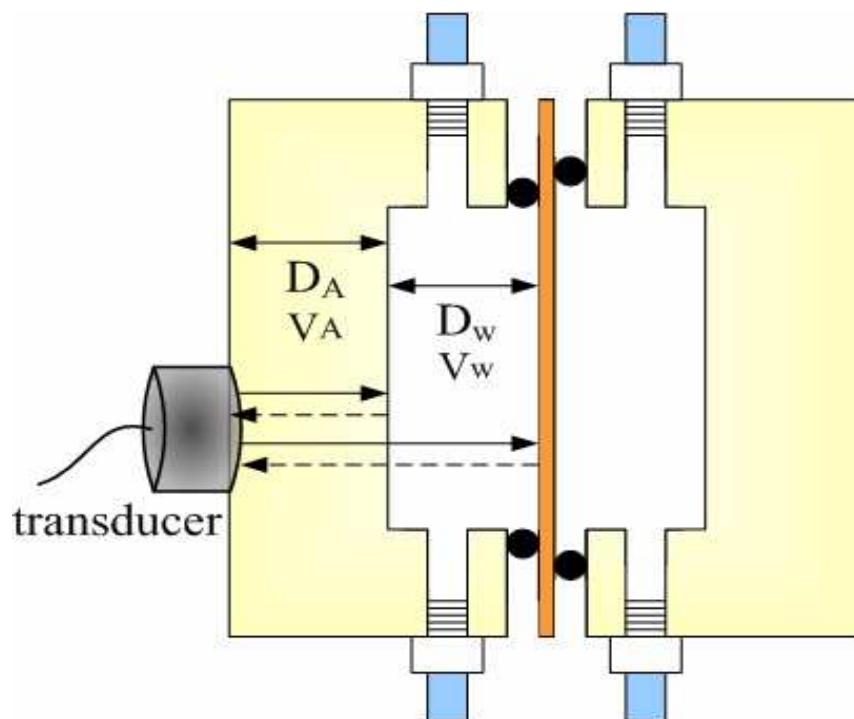


圖 3.11 超音波於薄膜模組之反射訊號估算。

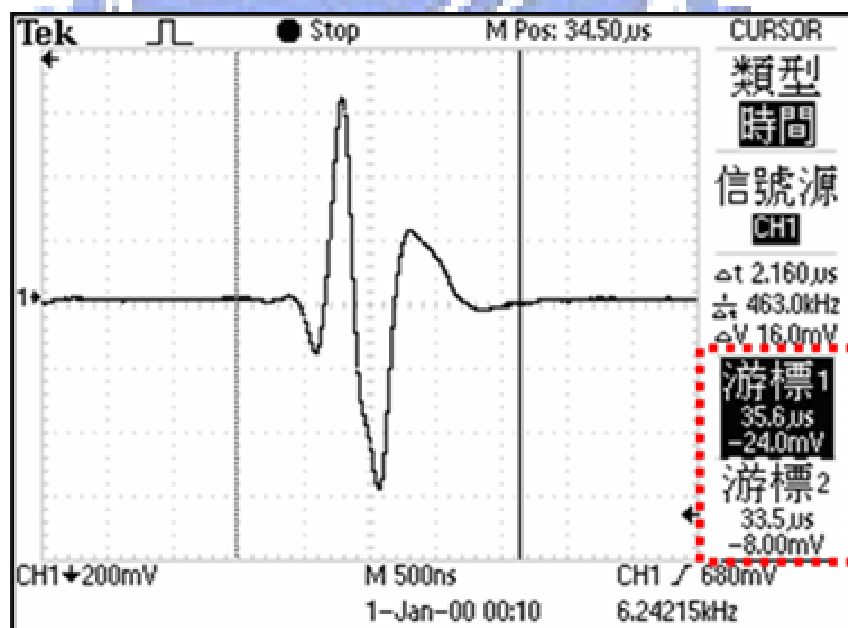


圖 3.12 超音波監測空白薄膜之反射訊號



### 3-3-2 薄膜積垢厚度之演算

本研究利用超音時域反射訊號進行薄膜積垢厚度之估算，圖 3.13(a)為空白薄膜(fresh membrane)之反射訊號(即為反射訊號初始背景值)，由此圖可見薄膜反射訊號出現之歷程落於  $30.6\ \mu\text{m} \sim 34.2\ \mu\text{m}$  間，此歷程與上節所述之估算約於  $30 \pm 5\ \mu\text{m}$  落點相近。隨薄膜操作過濾時間增加，薄膜表面產生積垢層時，超音波監測所獲反射訊號產生明顯改變，其改變為振幅衰減及反射歷程提早(圖 3.13(b))，由於當透膜壓力須維持於一定值時幫浦則須於薄膜背側抽水，導致薄膜反射訊號歷程後延落於  $33.2\ \mu\text{m} \sim 36.8\ \mu\text{m}$  間，造成振幅衰減之現象可能由於當積垢物形成於薄膜表面時，導致超音波能量部分受積垢層阻擋造成衰減，因此，可從圖 3.13(b)中明顯觀察到薄膜反射訊號之振幅衰減，而於薄膜反射訊號前出現一特徵訊號(即為積垢層造成之反射訊號)，本研究估算薄膜積垢厚度主要依據超音波反射訊號之歷程，對於反射訊號振幅之變化並不列為本實驗考量條件，未來研究中仍須深入探討。

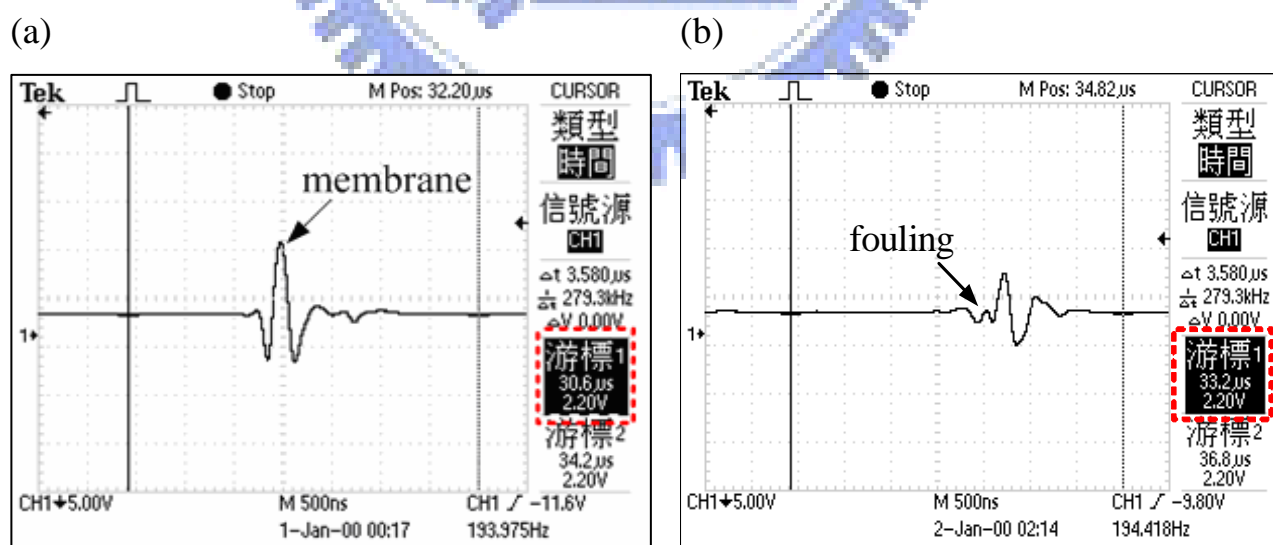


圖 3.13 超音波時域反射於(a)空白薄膜(fresh membrane)(b)積垢層形成薄膜上之訊號

## 第四章結果與討論

### 4-1 背景干擾影響分析

當反應槽體內的水質或懸浮固體物濃度改變，於理論上，超音波傳遞速度將隨之改變，造成反射波歷時有所改變，故為避免進流水質影響超音波反射波形及時間造成誤差值，因此，探討水中離子型態及懸浮顆粒對於超音波時域反射訊號之影響。

#### 4-1-1 水中離子型態對超音波時域反射時間歷程之影響

為瞭解水質變異對超音波時域反射訊號之影響，進而配製不同濃度之硫酸鈣溶液，分別為 0 ppm、100 ppm、500 ppm、1000 ppm、1500 ppm 及 2000 ppm，由於硫酸鈣溶液之飽和濃度為 2 g/L，為避免硫酸鈣溶液產生過飽和導致顆粒沉澱，因此，本實驗配製最高濃度不超過此飽和極限值。圖 4.1(a)至(f)分別代表上述六個濃度之超音波反射訊號，圖中顯示超音波反射訊號並未產生明顯改變，因推斷水中離子形態溶液並未對超音波反射訊號產生影響。

由於超音波於相異液體中傳遞速度相近，如純水聲速於室溫下約為 1540 m/s，水銀則為 1450 m/s，而本實驗配製之硫酸鈣溶液低於飽和濃度(2 g/L)，於水體中均呈現離子形態，由結果顯示超音波反射訊號之時間歷程並無顯著變化，故超音波時域反射訊號並未受水中離子形態影響。

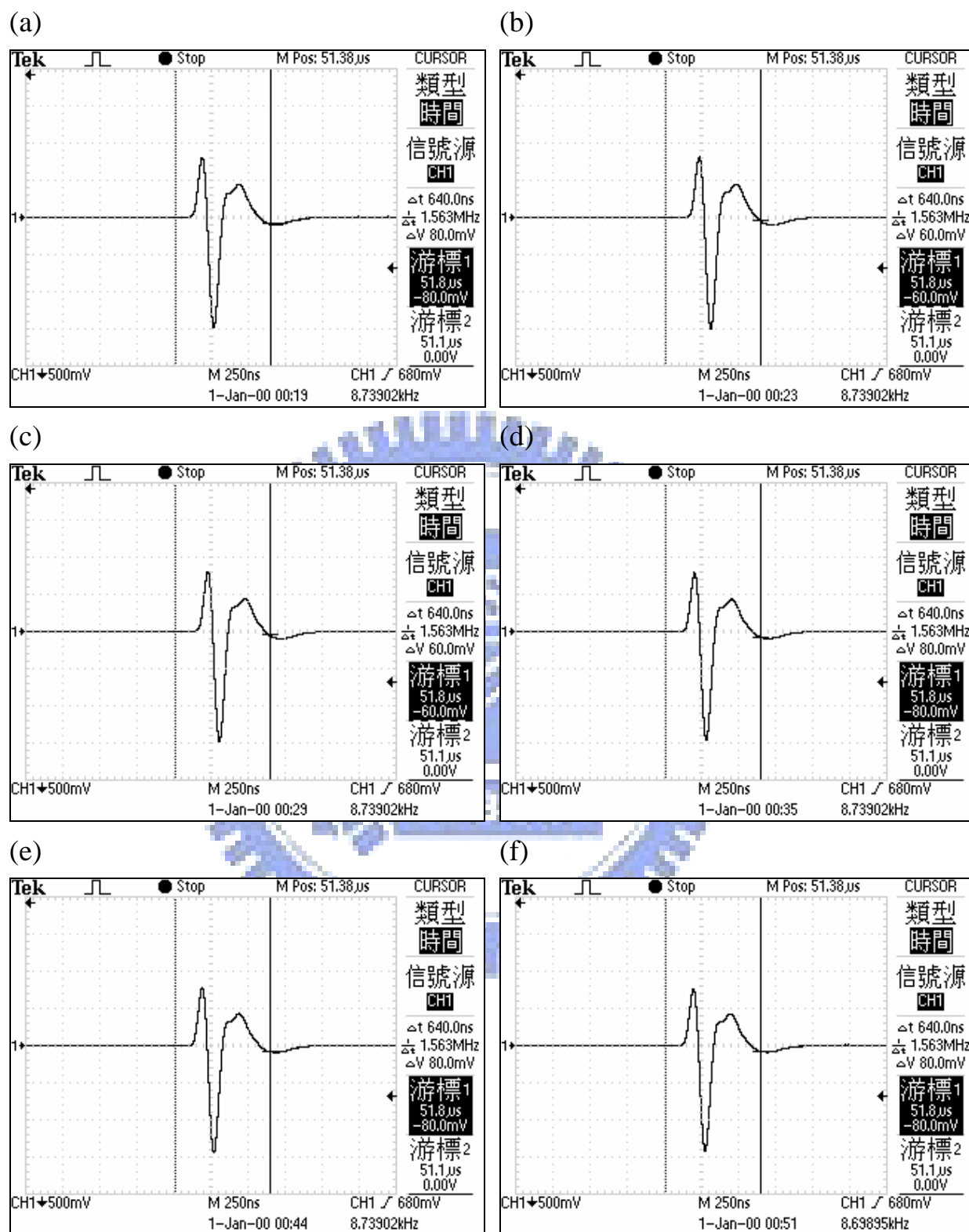


圖 4.1 硫酸鈣溶液於(a) 0 ppm (b) 100 ppm (c) 500 ppm (d) 1000 ppm (e) 1500 ppm (f) 2000 ppm 之超音波時域反射訊號

#### 4-1-2 水中懸浮顆粒對超音波時域反射時間歷程之影響

由上述實驗，可知水中離子型態並未對超音波反射訊號產生影響，因此，進而探討懸浮顆粒差異性，檢視於本實驗裝置及條件下，是否影響超音波時域反射歷程。

本實驗配製多種不同濃度之高嶺土懸浮顆粒，模擬原水中顆粒懸浮濃度並進行探討，進流濃度分別配製為 5、10、100、500 及 2000 mg/L，實驗結果分別如圖 4.2(a)至(f)所顯示，其中圖 4.2(a)為空白薄膜之背景超音波反射圖(0 ppm)，而可從圖 4.2(b)、(c)中發現由 5 ppm 提高至 10 ppm 之水中懸浮顆粒濃度時，超音波反射訊號並未產生明顯改變，可能由於水中顆粒濃度差異較小所造成超音波反射訊號改變不明顯；而於 100、500 及 2000 ppm 等高濃度實驗組中，如圖 4.2(d)至(f)之結果顯示，雖採用較高濃度之高嶺土懸浮粒，影響超音波反射時間歷程仍不顯著。

本實驗結果顯示，不同濃度之高嶺土懸浮顆粒影響超音波反射時間歷程不大，因本實驗裝置之反應槽內水體寬度略小，導致所獲之反射歷時較短，影響變異量小，故可忽略背景干擾，倘若增加反應槽體積 (即增加水體寬度)及提升超音波監測設備能量，則反射歷程及振幅將受到較顯著影響。

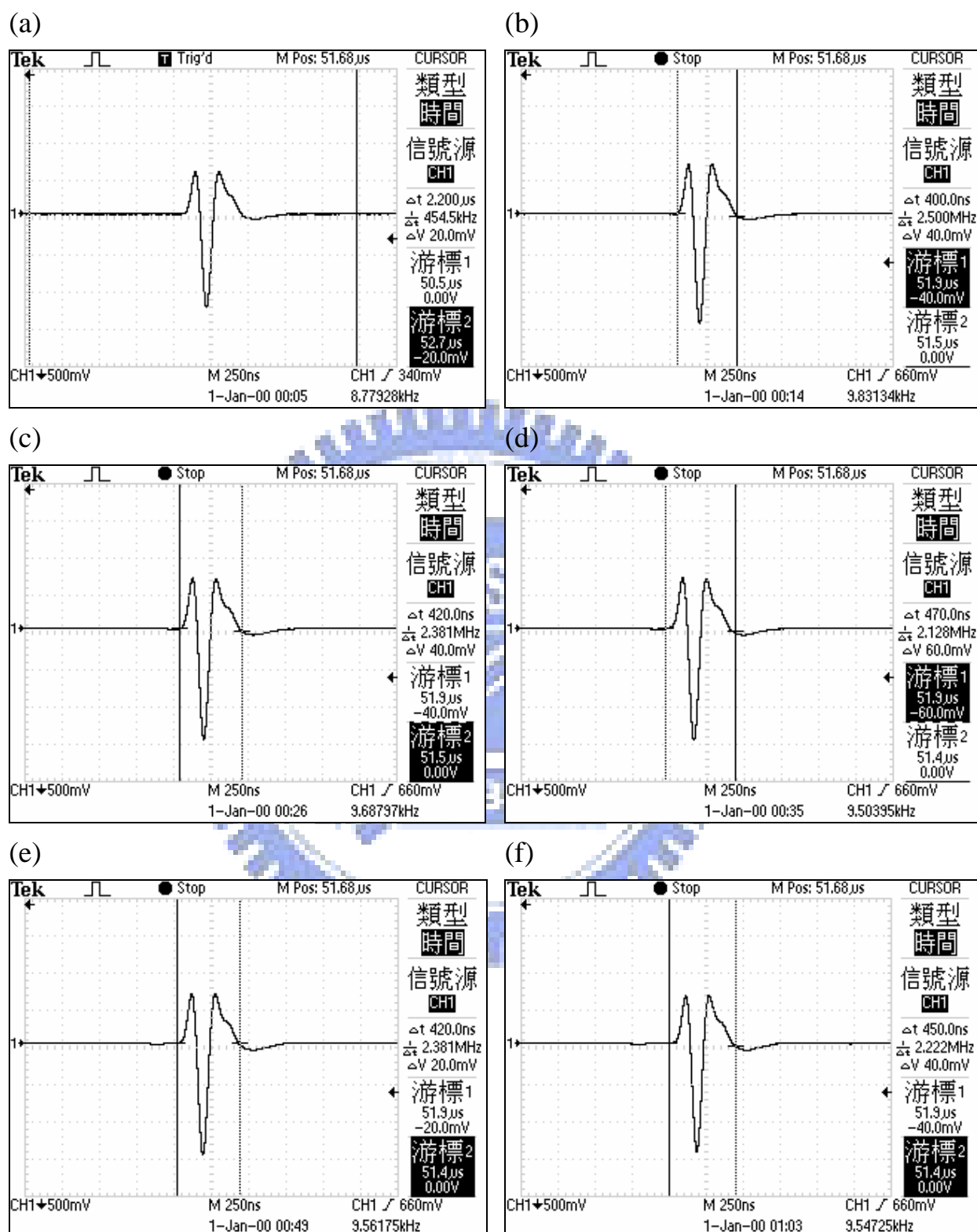


圖 4.2 高嶺土懸浮顆粒於(a) 0 ppm (b) 5 ppm (c) 10 ppm (d) 100 ppm (e) 500 ppm (f) 2000 ppm 之超音波時域反射訊號



## 4-2 超音波時域反射訊號及薄膜操作參數相關性分析

本研究除了應用透膜通量(Flux)、透膜壓力(TMP)及濾阻等傳統方式進行薄膜積垢監測外，並同時利用超音波時域反射特性之設備系統進行輔助監測，於不同操作條件下，包括 TMP 及 Flux 之控制參數，由實驗所獲之 TMP 及 Flux 與超音波時域反射訊號進行分析，找出傳統及超音波時域反射監測方式之相關性，藉由超音波時域反射監測法提升薄膜過濾效能。

### 4-2-1 超音波時域反射訊號於不同操作參數及時程之變化

#### 1. 未固定透膜壓下超音波時域反射訊號之變化

於此實驗規劃中，薄膜操作系統並未先固定透膜壓力或透膜通量為一定值，故透膜壓力及透膜通量兩參數均為變數，所配製之進流積垢物為高嶺土及硫酸鈣兩種不同物種，由於積垢物類型之差異及造成薄膜表面堵塞型態之不同，於過濾操作過程所採用之薄膜亦有所差異，高嶺土之顆粒粒徑較大且造成薄膜堵塞主要為濾餅，而本研究並期望能藉由此實驗來模擬薄膜生物反應器(membrane bio-reactor, MBR)之應用，因薄膜生物反應器之薄膜過濾機制亦以濾餅過濾為主，故未來可應用超音波時域反射裝置來監測 MBR 系統的薄膜濾餅厚度，此部分仍需進行持續研究，進一步探討微生物及生物膜對濾餅形成之影響。而於本實驗中，係應用高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L)作為積垢來源，並採用日本 Kubota 之 PE chlorinated (MF) 薄膜，由台灣富利業公司所提供。

另一方面，硫酸鈣造成薄膜堵塞主要為結垢(scaling)型態，故對於硫酸鈣溶液(1.0 g/L)則採用 PS (UF)薄膜進行薄膜過濾實驗，並以超音波監測設備進行薄膜表面積垢之觀察。

高嶺土懸浮顆粒過濾實驗中，圖 4.3(a)為超音波反射訊號之初始背景值(即空白薄膜)，隨薄膜過濾之操作時間為 0 min、50 min、130 min、300 min、490 min 及 570 min 時分別可獲得圖 4.3 (a)至(f)，其中超音波反射訊號產生明顯變異之時間點約為 50 min (如圖 4.3(b))，隨操作時間增加，積垢層所造成超音波反射訊號波峰值逐漸增大，且遠離初始薄膜波峰(如圖 4.3(a)至(f))，此現象係因積垢層隨操作時間增厚所致，亦即積垢層離超音波探頭距離較薄膜近，所以造成積垢層之訊號提前出現(波峰值於時間軸位置往前移)，且逐漸遠離薄膜初始背景訊號位置，而時間軸上之位移差值即為薄膜產生之積垢層厚度。

於 1.0 g/L 之硫酸鈣實驗部分，可經圖 4.4(a)至(f)觀察到超音波反射訊號之變化，圖 4.4(a)為超音波初始背景值，發現於硫酸鈣實驗之超音波反射圖中，可觀察到訊號明顯產生改變之時間點約為 220 min (圖 4.4(c))。於此操作時間之前，超音波反射訊號並未產生改變，因此硫酸鈣溶液於薄膜過濾中產生積垢物所需時間較長，本研究使用之超音波設備規格難以觀察薄膜孔徑中積垢程度，現今已有學者利用超音波進行薄膜孔徑觀測，如 Ramaswamy *et al.* (2004) 利用超音波頻率反射 (UFDR)特性及高頻沉浸式探頭進行複合薄膜之孔徑觀測，提出當薄膜孔徑增大則反射訊號振幅衰減，由於超音波能量多被射散，並提出此方法可應用於薄膜品質管理。未來研究可採用高頻超音波設備進行觀測薄膜孔徑，本研究亦彙整不同學者採用之超音波規格及應用等資料，如表 4.1 所示。

表 4.1 超音波時域反射技術之設備規格及應用

Author	Year	Model type	Membrane Material & type	Feed solution	UTDR monitoring device
A. P. Mairal <i>et al</i>	1999	Flat-sheet	Polyamide / Polysulfone RO	CaSO <sub>4</sub> 1.5 g/L	5MHz & 10 MHz (Panametrics V109/V111) Pulser-receiver (Panametrics 5052PRX) Digital oscilloscope (nicolet Pro50)
J. X. Li <i>et al</i>	2002	Flat-sheet	Nylon Symmetric hydrophilic 100 kDa, MF	Paper mill wastewater	10 MHz (Panametrics V111) Pulser-receiver (Panametrics 5058PR) Digital oscilloscope (HP model 54602B)
J. X. Li <i>et al</i>	2002	Flat-sheet	Polysulfone / Polyester UF lignin or lignosulphonate	Paper mill wastewater	High frequency transducer Pulser-receiver (Panametrics 5058PR) Oscilloscope with sweep seeds from 5 s/div-2 ns/div and 1 mv/div
J. X. Li <i>et al</i>	2002	Flat-sheet	nylon (pore size 0.2 µm) MF	Paper mill wastewater	10 MHz (Panametrics VI 11) Pulser-receiver (Panametrics 5058PR) Digital oscilloscope (HP model 54602B)
R. Sanderson <i>et al</i>	2002	Flat-sheet	Hydranautics ESPA3 polyamide RO	CaCO <sub>3</sub> 2.0 g/L	7.5 MHz (Panametrics V111) Pulser-receiver (Panametrics 5058PR) 150 MHz Digital oscilloscope (HP model 54602B)
J. X. Li <i>et al</i>	2003	Flat-sheet	Polysulfone/polyester UF 35 kDa	Paper mill wastewater	10 MHz (Panametrics V111) Pulser-receiver (Panametrics 5058PR) Digital oscilloscope (HP model 54602B)

Author	Year	Model type	Membrane Material & type	Feed solution	UTDR monitoring device
S. Ramaswamy <i>et al</i>	2004	Immersion	PVDF + MCE (0.1~0.6 $\mu\text{m}$ )		90 MHz peak frequency ,Spherically focused immersion ultrasonic transducer, 13 mm spherical focus, 6 mm diameter element (Panametrics V3512) 150 MHz Pulser-receiver (Panametrics 5601A) Digital oscilloscope (LeCroy 9350AM)
J. X. Li <i>et al</i>	2005	Flat-sheet	polysulfone 35 kDa UF	protein (BSA) 0.5 g/L	7.5MHz (Panametrics V120) Pulser-receiver (Panametrics 5058PR) 150 MHz oscilloscope (HP model 54602B)
J. X. Li <i>et al</i>	2005	Flat-sheet	Polyamide RO	CaSO <sub>4</sub> 2.0 g /L	7.5MHz (Panametrics V120) Pulser-receiver (Panametrics 5058PR) 150 MHz oscilloscope (HP model 54602B)
R. D. Sanderson <i>et al</i>	2005	Flat-sheet	Nylon (pore size 0.2 $\mu\text{m}$ ) MF	Paper mill wastewater	7.5MHz (Panametrics V120) Pulser-receiver (Panametrics 5058PR) 150 MHz oscilloscope (HP model 54602B)
S. K. Sikder <i>et al</i>	2006	Flat-sheet	Nylon MF	Brown water NOM CaCO <sub>3</sub>	7.5MHz (Panametrics V120) Pulser-receiver (Panametrics 5058PR) Digital oscilloscope (HP model 54602B)
J. X. Li <i>et al</i>	2006	Tubular	Polyethersulphone 40 kDa UF	protein (BSA) 0.08~3 g/L	7.5 MHz (focal length 35 mm) Pulser-receiver (Panametrics 5058PR) Digital oscilloscope (HP model 54602B)
J. X. Liu <i>et al</i>	2006	Hollow fiber	polysulfone 40 kDa UF	500 g/L Diesel oily wastewater	2.5 MHz transducer unknown 350MHz (1 ns/div) oscilloscope
Z. Zhang <i>et al</i>	2006	Flat-sheet Capacitive microsensors	Polymeric NF	CaSO <sub>4</sub> 2.0 g /L	unknown

Author	Year	Model type	Membrane Material & type	Feed solution	UTDR monitoring device
T. H. Chong <i>et al</i>	2007	Flat-sheet	Film Tec, model BW30 RO	Colloidal silica (diameter 20 nm) 200 ppm	5 MHz (Shantou Ultrasonic Instrument Corporation 5P14) Pulser-receiver (GE Panametrics 5800) Digital oscilloscope (Tektronix TDS5082)
J. X. Li <i>et al</i>	2007	Experimental electromagnetic field (EMF) 0.02 T	unknown NF	CaCO <sub>3</sub> 1.8 mmol /L 3 mmol/L	10 MHz (Panametrics V111) Pulser-receiver (Panametrics 5058PR) Digital oscilloscope (Agilent 54641A)
G. Y. Chai <i>et al</i>	2007	spiral-wound	Koch 2521 RO	CaSO <sub>4</sub> 2.0 g /L	3.5 MHz focused transducer (Research Institute of Acoustics, Chinese Academy of Science) Pulser-receiver (Panametrics 5052PRX) Digital oscilloscope (nicolet Pro50)
E. Kujundzic <i>et al</i>	2007	Immersion	PC, PA, PVDF (pore size: 0.65 μm)	Early-stage biofilm	3.2 cm Spherically focused 20 MHz immersion ultrasonic transducer, Pulser-receiver (Panametrics PR5052, Waltham MA) Digital oscilloscope (LeCroy 9350AM)
X. C. Xu <i>et al</i>	2009	Hollow fiber	Polysulfone	1.8 g/L Kaolin	10 MHz (Panametric V111) Pulser-receiver (Panametrics 5058PR) 350MHz oscilloscope (Agilent 54641A)
H. D. S. Sumihar <i>et al</i>	2009	Flat-sheet	Nylon MF	Oil emulsion	7.5MHz (Panametrics V120) Pulser-receiver (Panametrics 5058PR) Digital oscilloscope (HP model 54602B)



於本實驗中，當硫酸鈣於薄膜表面結垢，超音波反射訊號發生明顯改變之時間點約為 220 min，於此操作時間點後所獲之訊號如圖 4.4(d)至(f)。當積垢層形成之初始，超音波能量發射至此積垢層時產生一反射波峰，隨過濾操作時間增加，此積垢波峰將逐漸遠離空白薄膜所產生之反射訊號，此兩者差值即可演算出積垢層厚度。

上述高嶺土懸浮顆粒及硫酸鈣溶液之薄膜過濾實驗結果，由圖 4.3 及圖 4.4 之超音波反射訊號可獲得一重要資訊，超音波監測系統可監測不同積垢物來源所造成薄膜積垢過程，上述結果與 Li *et al.* (2002)提出超音波可有效監測造紙廠廢水於薄膜過濾過程之積垢形成一致，即提出於不同薄膜操作時間下，超音波監測所獲得之積垢層波峰隨時間增加而逐漸明顯改變。綜上所述，由本實驗結果顯示，超音波時域反射裝置係為一種新穎之高效薄膜積垢監測工具。



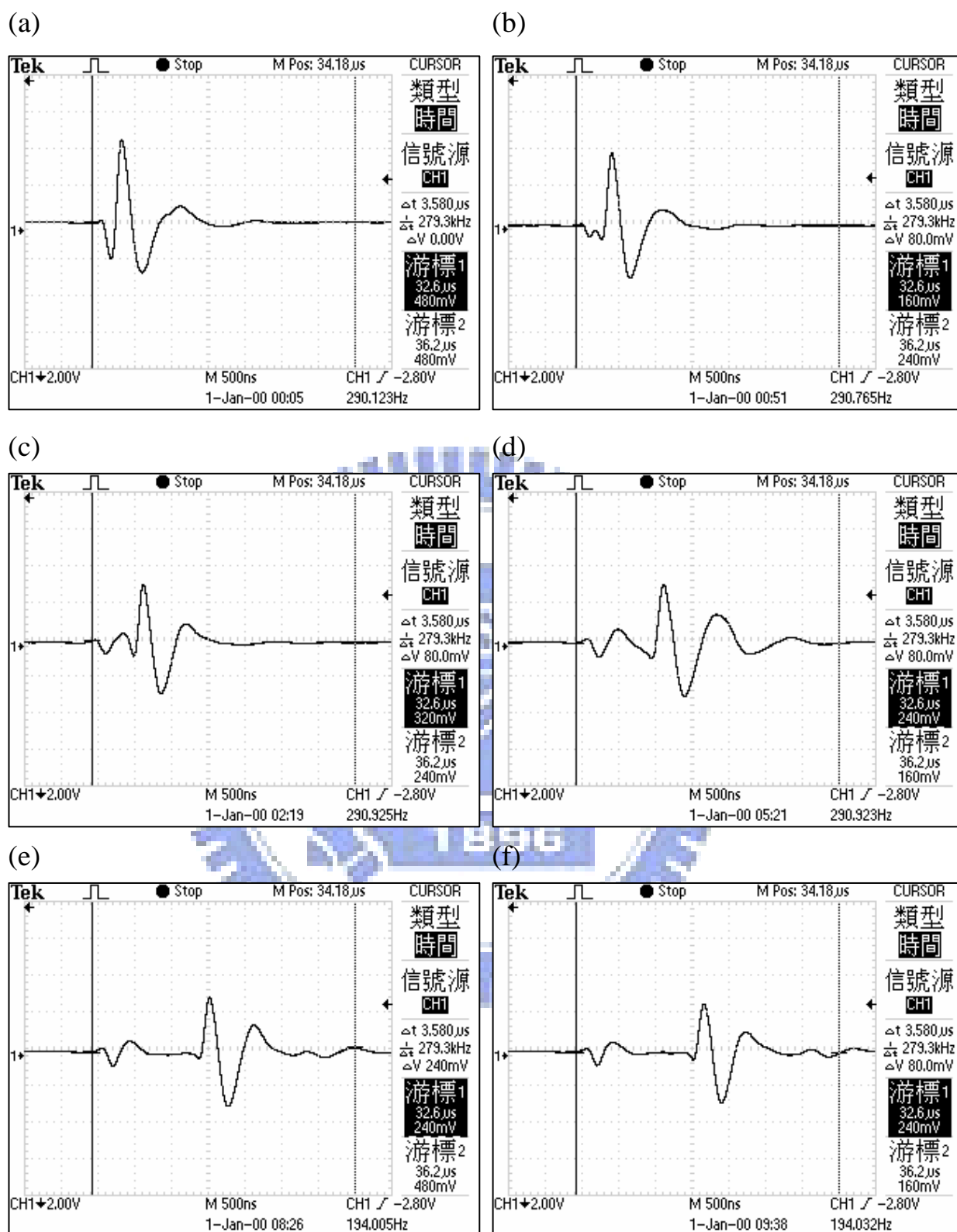


圖 4.3 未固定透膜壓下高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L)於下列操作時間

(a) 0 min (b) 50 min (c) 130 min (d) 300 min (e) 490 min (f) 570 min 之超音波時域反射訊號

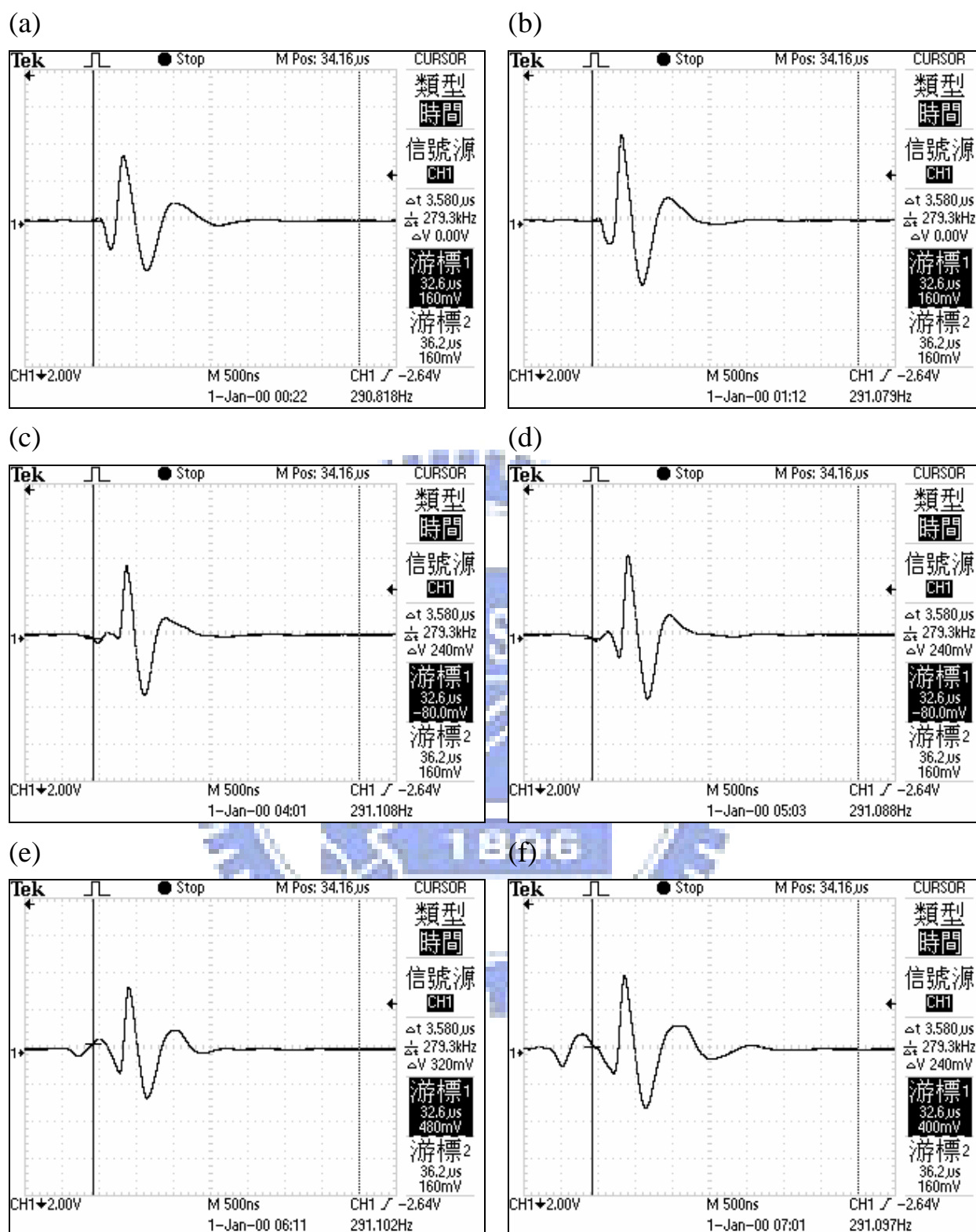


圖 4.4 未固定透膜壓下硫酸鈣溶液(1.0 g/L)於下列操作時間(a) 0 min  
(b) 50 min (c) 220 min (d) 280 min (e) 350 min (f) 410 min 之  
超音波時域反射訊號

## 2. 固定透膜壓下超音波時域反射訊號之變化

此實驗係控制透膜壓為一固定參數，而透膜通量則為變數，以 0.5 g/L 及 1.5 g/L 高嶺土懸浮顆粒進行實驗測試，同時配合 UTDR 進行監測。於高嶺土懸浮顆粒濃為 0.5 g/L 之薄膜過濾實驗中，圖 4.5(a)為初始之超音波反射訊號背景值，隨薄膜操作時間增加其薄膜表面形成積垢層之變化，圖 4.5(b)至(f)分別代表操作時間為 20 min、60 min、120 min、240 min 及 790 min 之超音波反射訊號，從不同時間點所獲之超音波訊號顯示，由於積垢層於薄膜表面形成，所需之反射歷程較短，造成積垢層訊號較初始背景訊號出現時間早，同時積垢層厚度亦隨時間增加而厚度逐漸增厚。圖 4.5(a)與圖 4.5(f)相較下，顯示積垢層之波峰與薄膜初始波峰距離加寬，因此由實驗結果證實超音波監測所獲之訊號變化可作為觀察薄膜積垢形成及變化之參考，並以所獲之超音波訊號評估積垢厚度。

圖 4.5(b)顯示空白薄膜之超音波反射訊號前產生一反射訊號，此積垢層所造成之超音波反射訊號隨操作時間增加而遠離初始薄膜之超音波反射訊號(如圖 4.5(c)至圖(d))。圖 4.5(c)卻顯示於薄膜反射訊號前有一微小反射訊號出現，隨操作時間增加此訊號之振幅亦逐漸增大，但此訊號之反射歷程並未改變，造成此現象應為此積垢層密度差異甚大，靠近薄膜表面之積垢層密緻度較高，而後增加之積垢厚度則較鬆散，達一臨界時間點時，超音波則監測到兩個不同密度積垢層所造成之反射訊號。於靠近薄膜表面之積垢層較為密緻，此密緻之積垢層相當薄(反射波峰距薄膜反射波峰相當近)，因受限於水流流力，造成此密緻層僅隨操作時間增加而改變密度，造成反射訊號之振幅改變而厚度則不再增加。

而於高嶺土懸浮顆粒濃度為 1.5 g/L 之過濾實驗中，超音波反

射訊號為圖 4.6(a)至(f)所示，圖 4.6(a)同樣為初始之超音波反射訊號背景值，相同於 20 min 之操作時間(圖 4.6(b))觀察到積垢形成，且發現積垢程度相較於 0.5 g/L 高嶺土懸浮顆粒之實驗來的明顯且離薄膜波峰距離較遠。隨著操作時間增加，積垢層之波峰與薄膜波峰距離逐漸增大(如圖 4.6(b)至(f))，而於不同高嶺土懸浮顆粒濃度下所獲之超音波反訊號發現，當採用高濃度之高嶺土懸浮顆粒作為進流溶液時，由於高濃度其懸浮顆粒相對提升，導致於相同時間下高濃度會較快形成積垢現象，且經由實驗所取出的薄膜發現，高濃度之高嶺土所造成積垢層厚度較為鬆散及厚度較高，因此以超音波反射訊號結果判斷，此不同濃度之數據及現象相較下，認為 0.5 g/L 較適合作為後續實驗之濃度條件。

經由上述結果，以濃度為 0.5 g/L 高嶺土懸浮顆粒進行兩種不同操作系統之過濾操作程序，於固定透膜壓力及未固定透膜壓力操作系統下之超音波反射訊號結果比較，由圖 4.3 及圖 4.5 可觀察到同樣濃度之高嶺土懸浮顆粒所造成積垢形成反射訊號時間歷程有所差異，首先，於未固定透膜壓下超音波監測獲得積垢形成初始之反射訊號時間約為 50 min (圖 4.3(b))，相較固定透膜壓下於 20 min (圖 4.5(b))即出現積垢初始反射訊結果較慢，且整個薄膜過濾實驗歷時較短，造成此原因為操作系統不同之差異導致，於未固定透膜壓力之實驗條件下，透膜通量與透膜壓力均為變數，故與固定透膜壓下之薄膜積垢型態有所不同。

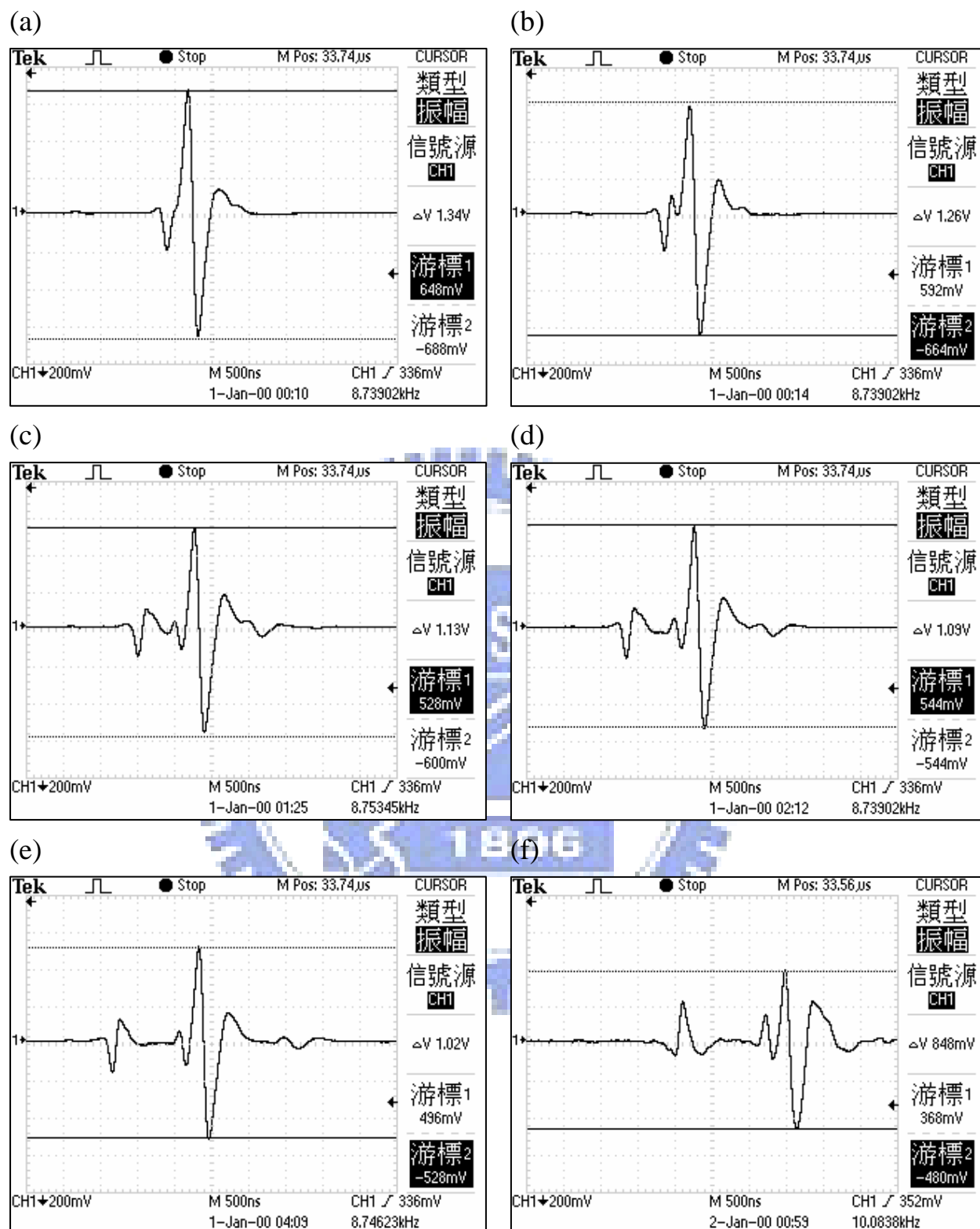


圖 4.5 固定透膜壓下高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L)於下列操作時間(a) 0 min (b) 20 min (c) 60 min (d) 120 min (e) 240 min (f) 790 min 之超音波時域反射訊號



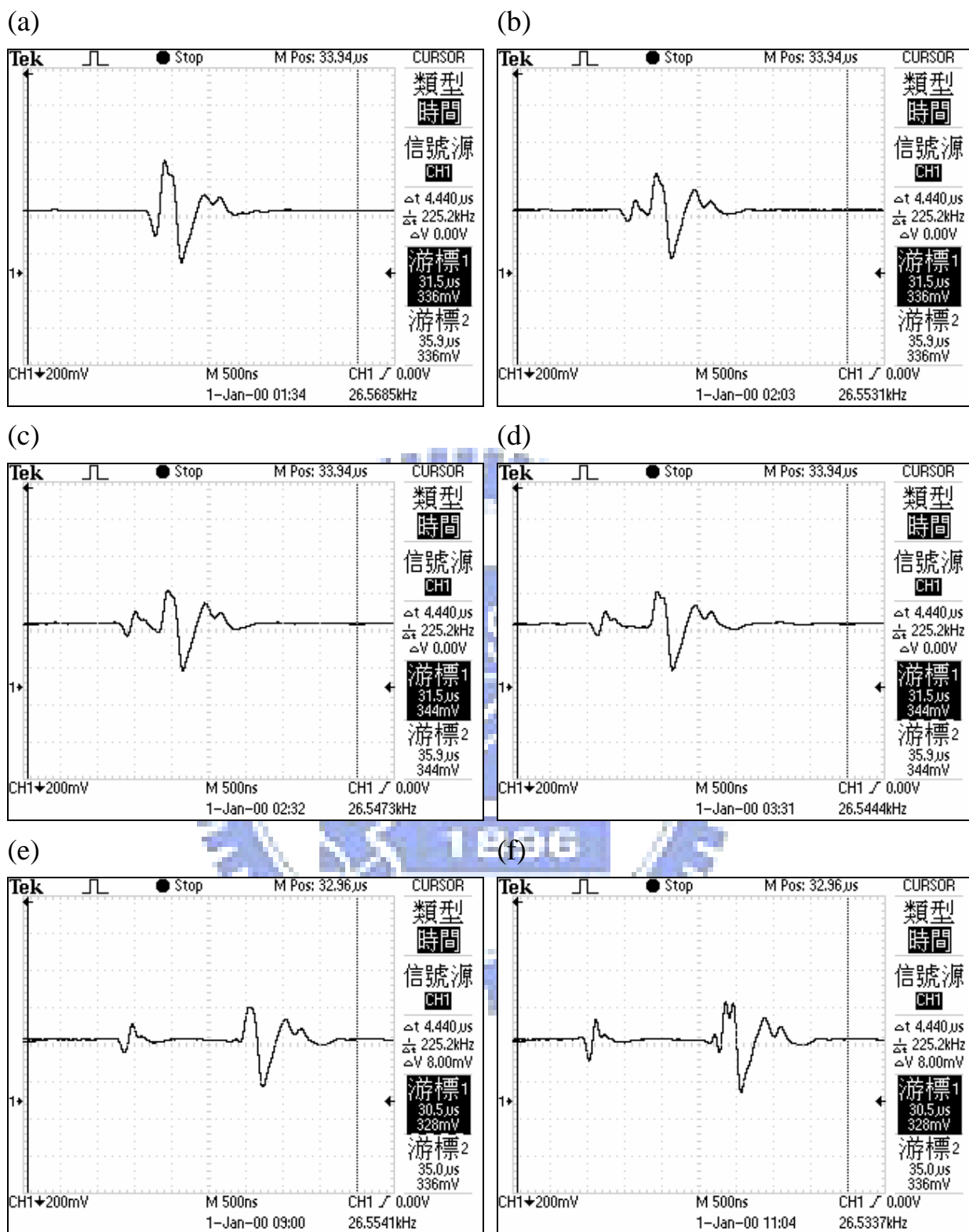


圖 4.6 固定透膜壓下高嶺土懸浮顆粒(1.5 g/L)於下列操作時間(a) 0 min (b) 20 min (c) 60 min (d) 120 min (e) 450 min (f) 570 min 之超音波時域反射訊號

#### 4-2-2 超音波時域反射訊號之振幅變化探討

本研究主要係探討與分析波峰於 X 軸(時間軸)之變化，因積垢層厚度主要之參數為此一差值，然而，振幅變化度(Y 軸差值)亦為另一參數，其與超音波反射能量強度相關，超音波反射強度愈強則振幅愈大，反之，超音波反射強度愈弱則振幅愈小，而反射強度大小並受到薄膜積垢層之厚度、密度，甚或薄膜孔洞內堵塞程度所影響。若孔洞堵塞現象愈嚴重，即表示較少的薄膜孔洞體積，則超音波反射能量愈強，反之，較少的孔洞堵塞現象，亦即較多的孔洞則超音波穿透能量較多，其反射能量愈弱。

由圖 4.5(a)至(f)之超音波反射訊號中，將各操作時程之振幅變化彙整如表 4.2 所示，由表 4.2 可知，隨操作時間增加則超音波反射振幅逐漸衰減，並以初始操作時間於 0 min 之振幅作為基準，隨操作時間為 20 min、60 min、120 min、240 min 及 790 min，其振幅衰減率分別減少 6%、16%、19%、23%及 37%，而超音波訊號之振幅衰減即代表超音波反射能量減弱，因此，推斷因積垢層於薄膜表面形成，導致超音波反射能量發射至薄膜時受阻礙，進而導致超音波振幅衰減現象，此現象已有學者提出相關論點，Liu *et al.* (2006) 提出超音波反射能量隨操作時間增加逐漸衰減，係因積垢物於薄膜表面沉降，導致初始薄膜訊號之振幅產生衰減。

表 4.2 薄膜過濾操作時間與超音波反射振幅之相關性

操作時間(min)	振幅 1 (mv)	振幅 2 (mv)	振幅衰減率(%)
0	648	-688	0
20	592	-664	6
60	528	-600	16
120	544	-544	19
240	496	-528	23
790	368	-480	37

### 4-2-3 薄膜操作參數相關性分析

#### 1. 未固定透膜壓下薄膜操作參數相關性分析

本實驗以高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L)及硫酸鈣溶液(1.0 g/L)進行薄膜過濾操作程序，此操作系統並未控制透膜壓力及透膜通量，期能模擬實廠之薄膜模組運作方式進行。圖 4.7 及圖 4.8 分別代表高嶺土及硫酸鈣之操作參數關係性分析結果，由此兩者圖中顯示，未控制透膜壓力或透膜通量時，透膜壓力值隨操作時間提升而逐漸增加，主要係因薄膜堵塞程度逐漸增加所致。

將上述之實驗結果以濾阻及積垢厚度進行相關性分析(如圖 4.9 及圖 4.10)，由此兩圖可知，不論採用高嶺土或硫酸鈣作積垢物來源，結果均顯示趨勢呈現線性狀態，代表兩者為正向相關性，造成此現象主要由於當薄膜濾阻增加則積垢程度亦增大，積垢厚度則經由超音波監測所獲之反射時間進行估算，因此兩者間應為線性關係。此趨勢關係與 Li *et al.* (2005)利用超音波監測牛血清蛋白(BSA)於薄膜過濾過程之積垢程度，結果顯示超音波所產生之振幅與濾阻呈現線性趨勢相同，係因積垢形成導致濾阻增加，而積垢產生超音波訊號之振幅相對增加，此結果與本研究結果具有一致性。超音波

可有效監測積垢之形成過程並間接獲得積垢厚度之估算，因此，除了以濾阻進行評估薄膜積垢程度外，亦可採用超音波監測作為評估積垢程度之指標。

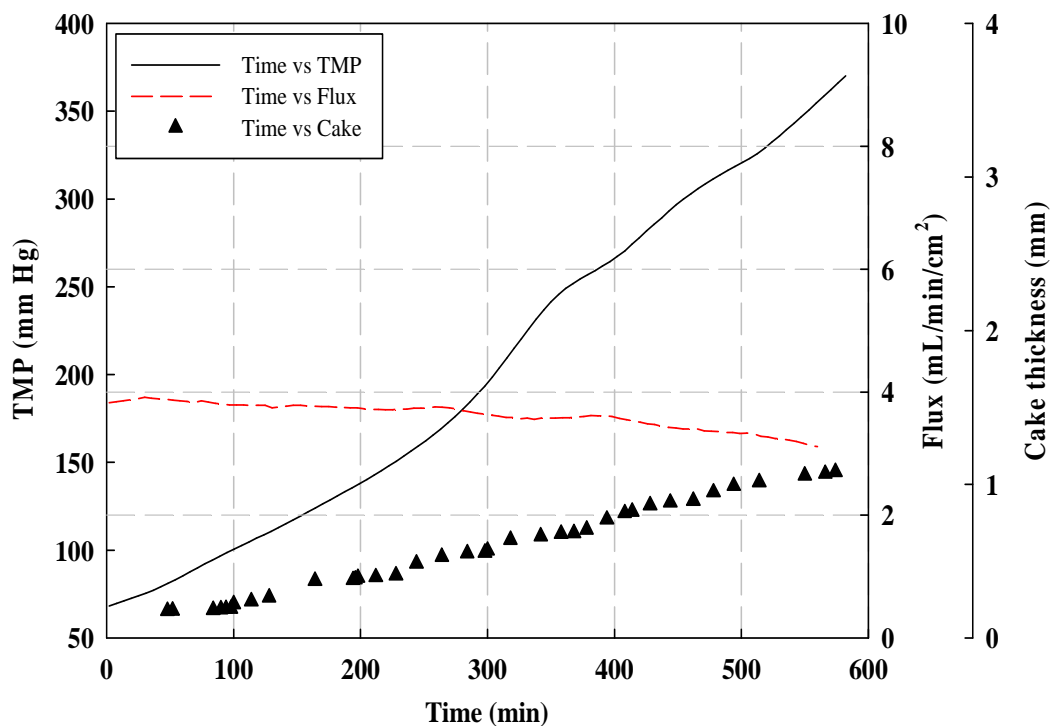


圖 4.7 於未固定透膜壓下過濾高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L)操作時間與透膜壓力、透膜通量及積垢厚度之變化

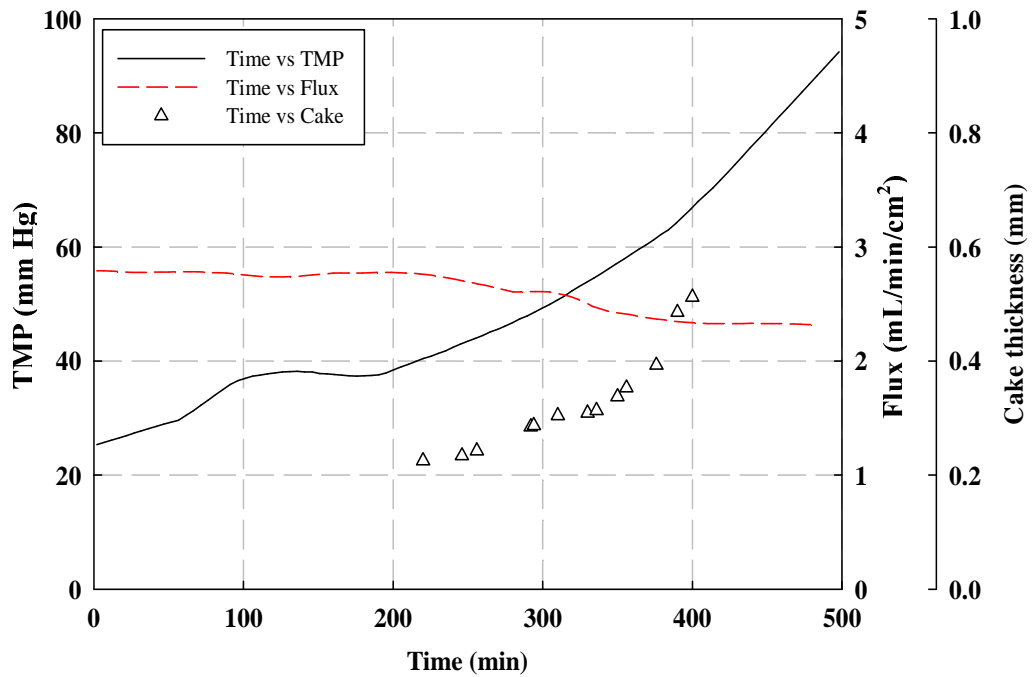


圖 4.8 於未固定透膜壓下過濾硫酸鈣溶液(1.0 g/L)操作時間與透膜壓力、透膜通量及積垢厚度之變化

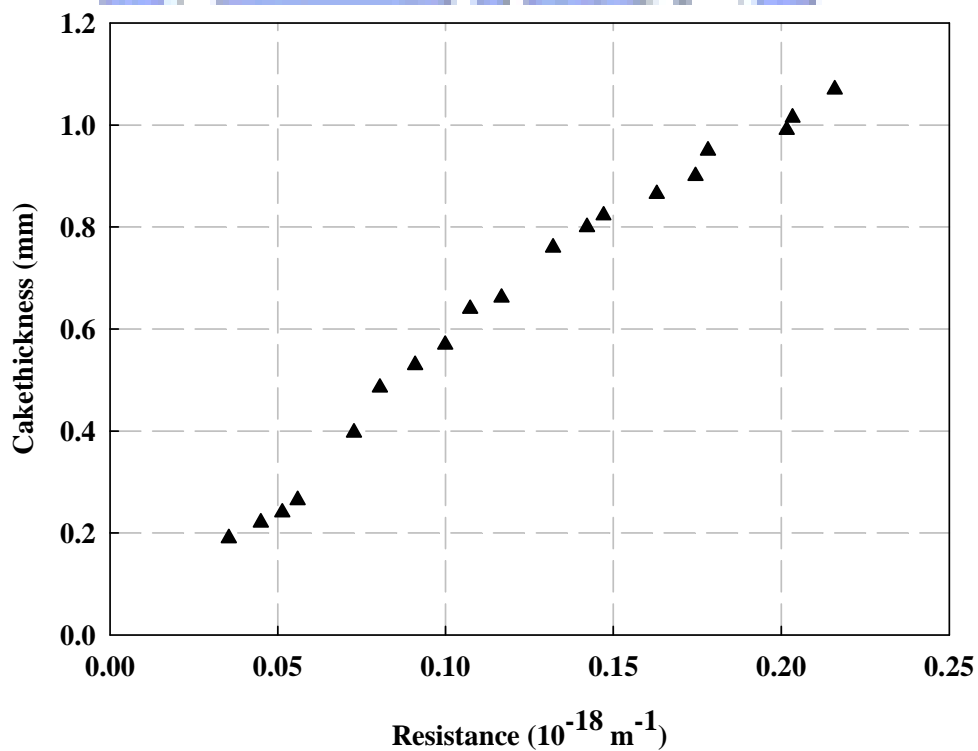


圖 4.9 於未固定透膜壓下過濾高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L)濾阻與積垢厚度之趨勢變化

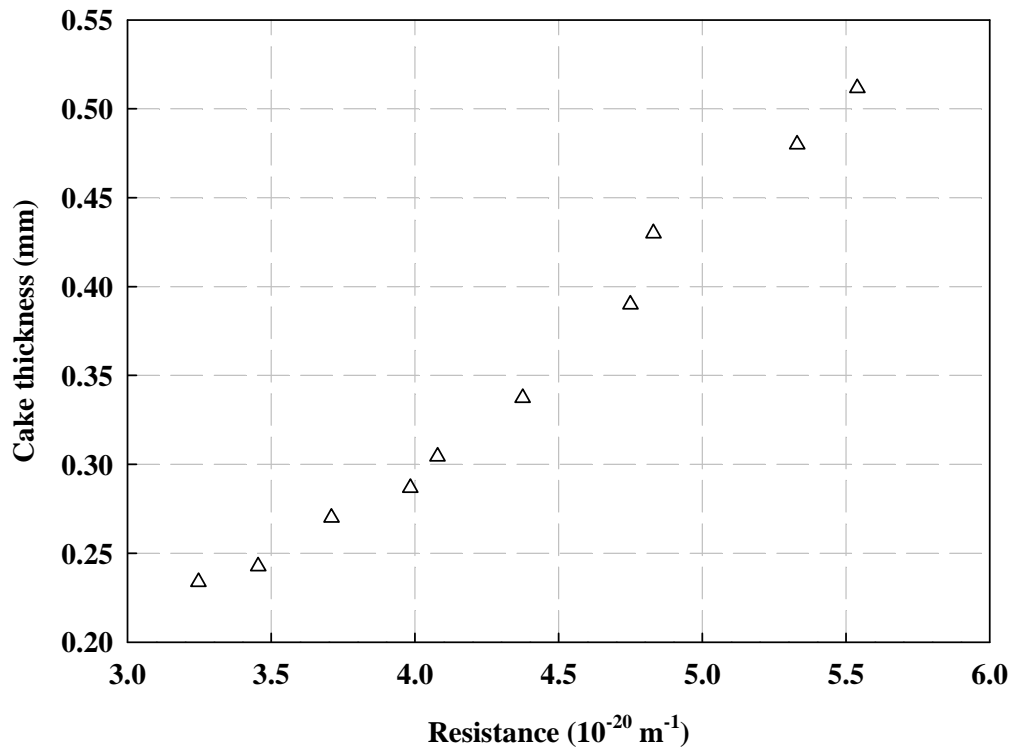


圖 4.10 於未固定透膜壓下過濾硫酸鈣溶液(1.0 g/L)濾阻與積垢厚度之趨勢變化

## 2. 固定透膜壓下薄膜操作參數相關性分析

此實驗係以 0.5 g/L、1.0 g/L 及 1.5 g/L 等三種不同濃度之高嶺土懸浮顆粒並固定透膜壓力為 600 mm Hg 進行過濾程序，結果如圖 4.11 所示，圖中可知於三種不同濃度下，濃度為 0.5 g/L 之透膜通量衰減趨勢線較其他兩種濃度來的緩，薄膜操作時間可維持約為 800 min，相較下 1.0 g/L 與 1.5 g/L 此兩者濃度之衰減趨勢線較為相似，薄膜操作時間分別約為 750 min 及 600 min，推測係因提升濃度而水體中懸浮顆粒含量越高，導致薄膜堵塞情形較為嚴重進而造成透膜通量提早衰減，因此，後續實驗針主要以 0.5 g/L 及 1.5 g/L，或僅以 0.5 g/L 進行透膜通量及積垢層厚度之評估。



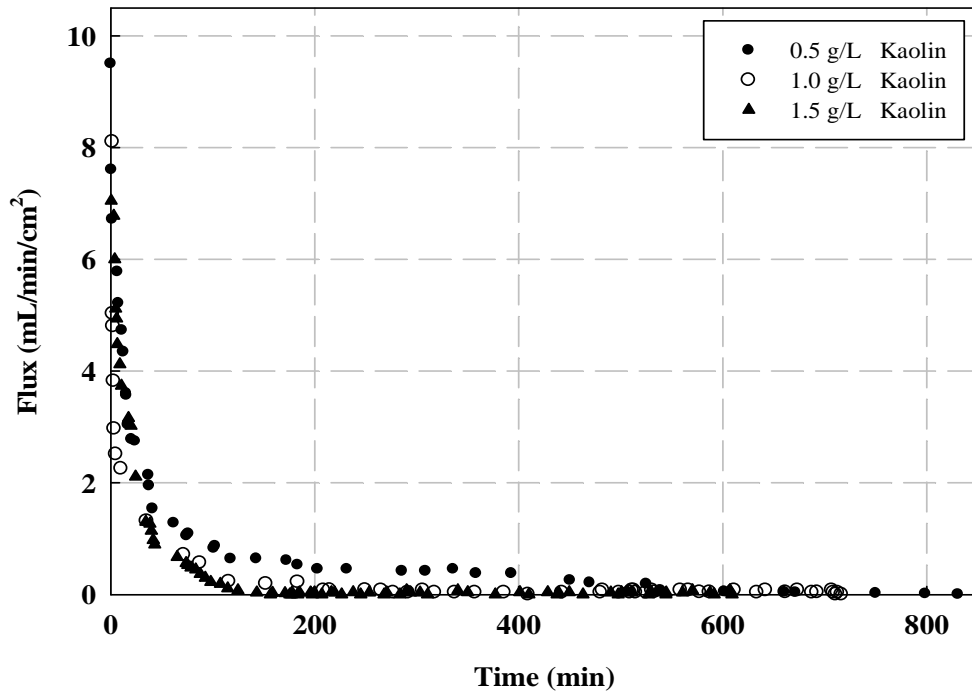


圖 4.11 分別過濾 0.5 g/L、1.0 g/L 及 1.5 g/L 濃度之高嶺土懸浮顆粒其操作時間與透膜通量衰減之變化

由上述之實驗結果(圖 4.11)及超音波監測之反射訊號，可獲得操作時間與透膜通量、積垢厚度之相關性(如圖 4.12 所示)，分別針對 0.5 g/L 及 1.5 g/L 之濃度進行分析，圖 4.12 顯示於濃度為 0.5 g/L 時，利用超音波反射訊號所估算出之最小積垢厚度約為 0.055 mm，而當通量衰減約達 100%時其積垢最大厚度約為 1.383 mm；於 1.5 g/L 之濃度下，超音波反射訊號估算之最小積垢厚度約為 0.419 mm，而積垢之最大厚度約為 2.007 mm，兩者之趨勢線均呈現線性趨勢。於濃度高情況下超音波反射訊號可獲得之最小積垢厚度較差，可能因素為濃度較高其水體中顆粒懸浮相對較多，因此，於相同時間條件下造成顆粒較多於薄膜表面形成積垢，導致初始之積垢厚度較大於濃度低者。

圖 4.12 顯示於固定操作時間則下透膜通量與積垢厚度呈現反向關係，此趨勢關係與 Li *et al.* (2006)利用管狀薄膜模組進行牛血

清蛋白(BSA)過濾並以超音波進行監測之結果相符，此研究提出透膜通量隨操作時間增加而遞減，但超音波監測積垢形成所獲之反射訊號之振幅則增加，積垢所產生反射訊號之振幅與積垢厚度成正比，因此透膜通量與積垢厚度成反比。Xu *et al.* (2009)利用中空纖維膜過濾 1.8 g/L 之高嶺土，而超音波監測所產生之反射訊號亦證實，積垢所產生反射訊號之振幅與操作時間成正比，積垢厚度則隨操作時間增加而逐漸上升。Li *et al.* (2002)提出薄膜操作時間與積垢厚度之相關趨勢應呈正比，於操作初始時，因顆粒沉降及濾餅形成導致積垢厚度增加速度迅速，後來積垢厚度之增加趨勢漸緩，此現象係因達一積垢程度造成積垢緩慢增長或濾餅受到壓縮所導致，此趨勢與圖 4.12 相似，於初始積垢厚度形成速度較快，當操作時間達 100 min 時，積垢厚度有逐漸趨緩之趨勢，但兩者濃度之積垢厚度仍逐漸增厚。

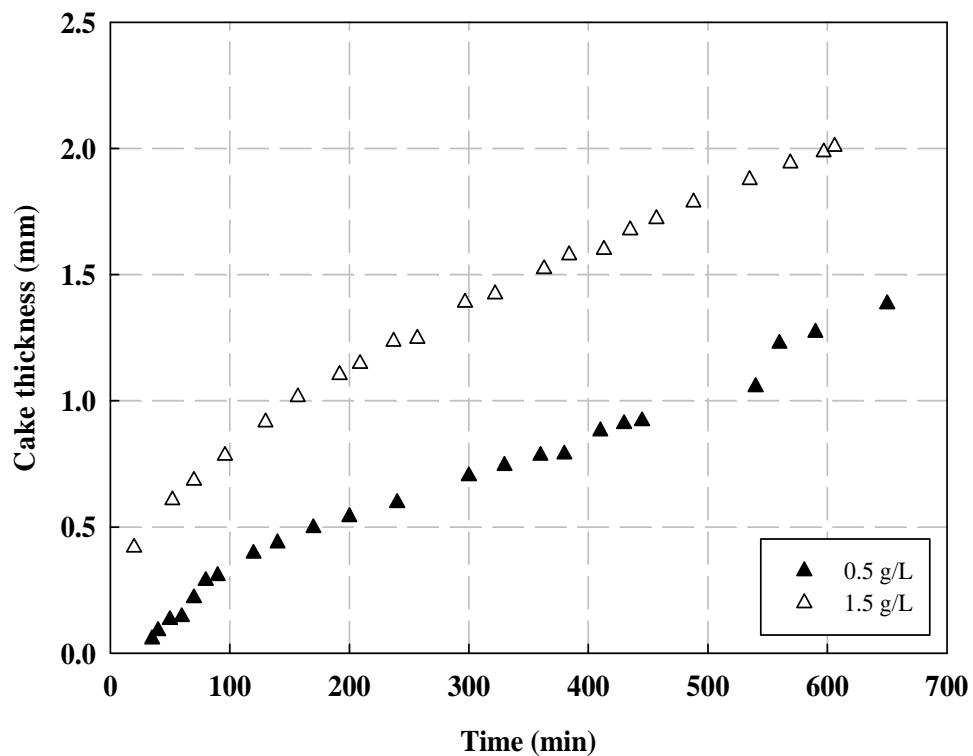


圖 4.12 不同高嶺土懸浮顆粒濃度(0.5 g/L 及 1.5 g/L)對於積垢厚度之影響

### 3. 薄膜滲阻與積垢厚度之相關性

由上述實驗所獲之各參數數值，進一步期能找出超音波反射訊號所獲之積垢厚度與傳統監測方式間之相關性，因此，進而以傳統透膜通量數值演算出滲阻並與超音波反射訊號所獲之積垢厚度兩者相較進行分析，圖中 4.13 顯示隨滲阻逐漸增加則積垢厚度也逐漸提升，於相同操作條件下，不論濃度為 0.5 g/L 或 1.5 g/L 兩者之趨勢均呈現線性狀態，Sanderson *et al.* (2005)利用傅立葉超音波光譜模擬積垢於薄膜表面形成過程，採用 MF 過濾造紙廠廢水所獲數值進行分析，證實超音波監測積垢訊號之振幅與滲阻呈現線性相關，亦提及振幅增加同時代表積垢層密度之增加，此論點與本研究之結果相符。

圖 4.13 亦可發現此兩濃度之滲阻及積垢厚度相關性之斜率相近，而利用超音波反射訊號所評估之積垢厚度初始點並不相同，造成此一現象之原因應為濃度差異。Chang *et al.* (2002)利用滲阻作為評估積垢程度，由於滲阻與通量呈反比現象，當滲阻增加代表積垢程度越嚴重，以往多以此指標作為積垢程度之判斷。Chai *et al.* (2007)證實利用超音波反射特性監測薄膜積垢程度可獲得更精確之數值，而本研究結果顯示，薄膜滲阻與超音波所測得之積垢厚度呈現近線性狀態。

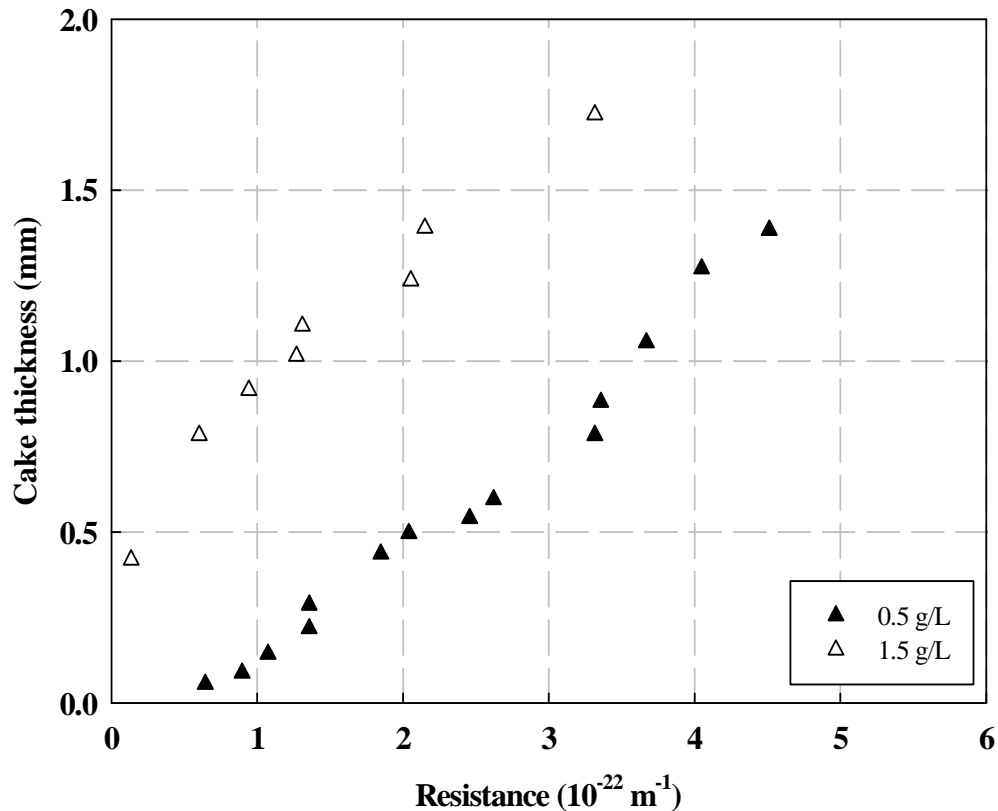


圖 4.13 高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L 及 1.5 g/L)濾阻與薄膜積垢厚度之趨勢變化

#### 4. 濾阻與積垢厚度之相關性模式及衍生應用方法

本研究結果顯示薄膜濾阻與超音波所獲之積垢厚度為線性狀態，如圖 4.13，未來於實廠應用上，可藉此相關性之特性進行應用，於特定操作條件下，先應用超音波建立濾阻及積垢厚度之相關性模式，爾後直接藉此模式進行薄膜厚度之概估，雖說如此，直接應用超音波進行監測之準確度與效果較佳，若須考量實廠規模與經濟成本考量，能以相關性模式進行推算的方法替代。

式 4.1 與式 4.2 分別為圖 4.13 的 0.5 g/L 及 1.5 g/L 濃度曲線之線性回歸方程式  $y = y_0 + ax$ ， $R^2$  分別為 0.98 與 0.96，兩者斜率值相近( $3.422 \text{ e}^{-1}$  及  $3.836 \text{ e}^{-1}$ )，推斷於 0.5~1.5 g/L 之進水濃度區間其斜率值差異不大，主要差異為截距( $-2.235 \text{ e}^{-1}$  及  $5.077 \text{ e}^{-1}$ )，因

此，未來於實廠應用上，可應用此方法建立該實廠之模式，先建立出兩個以上(愈多濃度曲線，預測準確度愈高)不同濃度的相關性公式後，於一定進水濃度範圍內(若進水濃度相差太大，斜率變化大較難以推算)，可找出一固定斜率參數(a)，套入現場所監測的  $x$  參數(滲阻)，以內差法推算出截距值( $y_0$ )，推算出大約之積垢物厚度( $y$ )，作為薄膜處理單元之重要操作與清洗啟動之參考。

$$y = -2.235e^{-1} + 3.422e^{-1}x \dots\dots\dots(4.1)$$

$$y = 5.077e^{-1} + 3.836e^{-1}x \dots\dots\dots(4.2)$$

#### 4-3 表面積垢型態探討與微觀剖析

##### 4-3-1 不同時程薄膜表面積垢程度

此實驗採 0.5 g/L 之高嶺土懸浮顆粒進行薄膜過濾程序，過濾過程中分別於 20 min、60 min、120 min 及 240 min 之操作時間點將薄膜取出，拍攝相片並觀察積垢程度變化，由圖 4.14(a)可見於操作時間為 20 min 時，薄膜表面所產生積垢情形相較於 240 min 時較輕微(圖 4.14(d))，當操作時間點為 60 min 及 120 min 之薄膜表面(圖 4.14(b)及(c))，可發現積垢厚度較 20 min 時嚴重，但僅以拍攝相片觀察並不能切確得知 60 min 至 240 min 此三個操作時間點之積垢程度差異，因此，後續將深入進行微觀分析，將不同操作時間點下之薄膜進行 SEM 剖析，以獲得更準確之積垢程度資訊。



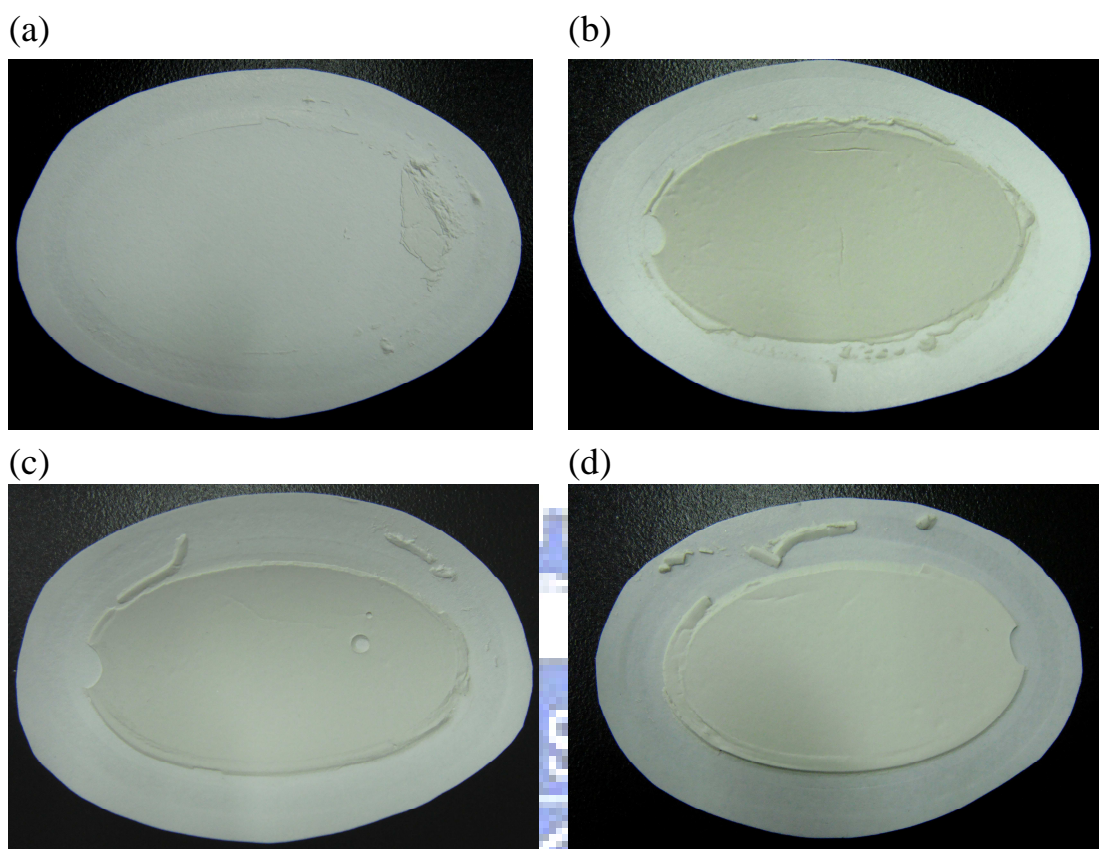


圖 4.14 表面觀察於下列操作時間(a) 20 min (b) 60 min (c) 120 min  
(d) 240 min 之積垢程度

#### 4-3-2 SEM 分析薄膜表面型態

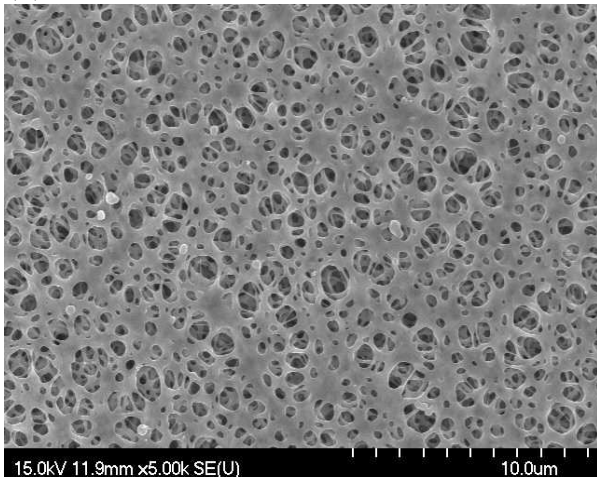
針於薄膜表面積垢之程度，除以傳統方式監測操作通量下降或透膜壓力上升外，另以 SEM 之破壞性方式進行剖析薄膜表面，而本實驗以上述之方式進行監測外，更採用具有非破壞性之超音波監測方式進行觀察，SEM 分析結果如圖 4.15(a)至(h)所示，圖 4.15(a)為台灣富利業公司所提供之薄膜其材質為 PE chlorinated，由圖中可觀察到 PE 薄膜製程方式為蝕刻薄膜且薄膜孔徑分佈較不均勻。當進行薄膜過濾實驗於操作時間約為 20 min 時，SEM 所分析之結果以圖 4.15(b)表示，由此圖可見薄膜表面所產生之積垢程度相較於圖 4.15(a)較不嚴重，仍有多處未產生積垢之區域；當操作時間達 60 min



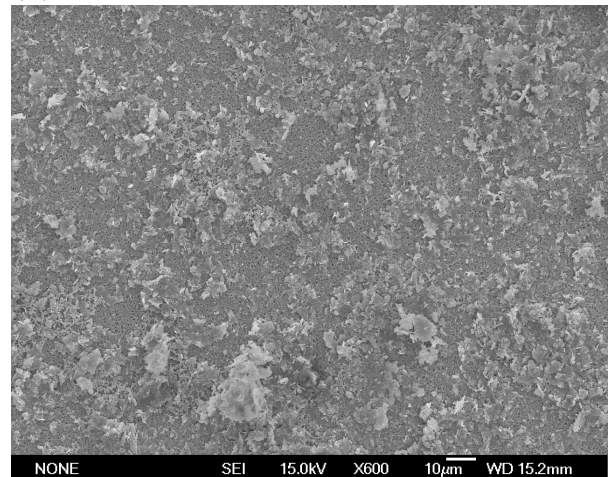
時(圖 4.15(c))，顯示積垢程度較操作時間達 20 min 時(如圖 4.15(b))嚴重，但仍可觀察到部份薄膜區域未產生積垢。然而，當操作時間相近時(如圖 4.15(d)至(h))，SEM 所顯示之結果差異性並不大，均於薄膜表面產生嚴重積垢，推論造成此現象之因素為操作時間增加，高嶺土懸浮顆粒初始堵塞薄膜孔洞達一定程度逐漸形成濾餅，當薄膜取出存放至乾燥後濾餅脫水後脫離膜面，造成一定量之積垢物留於薄膜表面。

以往所採用方式為於不同操作時間點將薄膜取出進行 SEM 分析並進行比較，Li *et al.* (2002)以平板式薄膜模組過濾造紙廠廢水，利用音波監測薄膜表面積垢程度，輔助評估積垢程度之方式即包括於不同時間點進行 SEM 剖析，結果指出於不同操作時間點由 SEM 剖析可粗略觀察並比較其薄膜表面積垢程度。但於某一時間點將薄膜取出並進行 SEM 剖析會使薄膜失真，且 SEM 剖析圖示並不能夠代表薄膜於當下積垢程度實況。在實際情況下，若逐次實驗均採用不同薄膜，其所獲之積垢程度及表面型態則有所差異，因此，相較之下 SEM 剖析仍未能實際表示積垢形成過程及其厚度，SEM 僅能作為評估積垢程度之輔助工具。

(a)



(b)





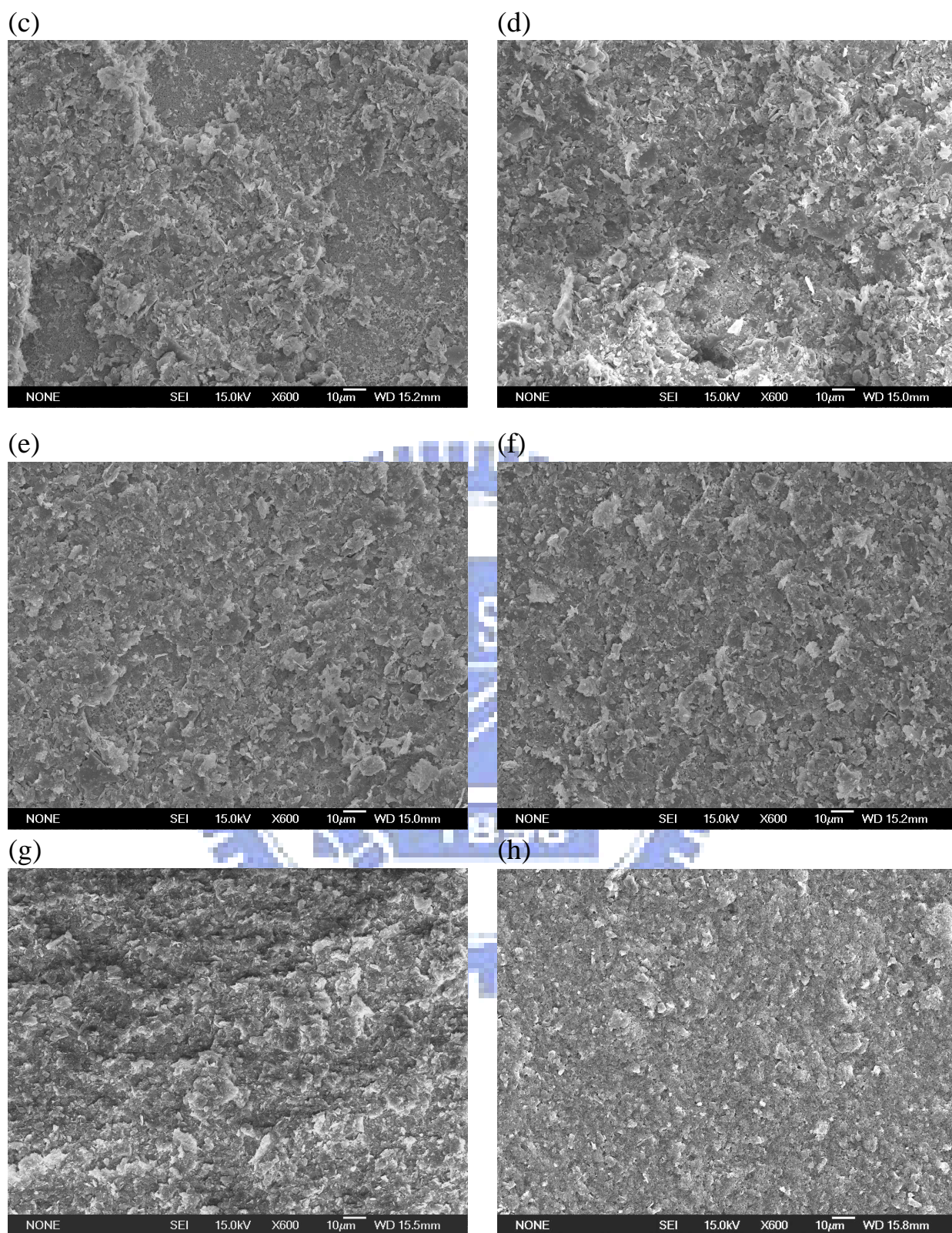


圖 4.15 高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L)於下列操作時間之 SEM 分析(600X)

(a) 0 ppm (b) 20 min (c) 60 min (d) 120 min (e) 240 min (f) 360 min  
(g) 480 min (h) 790 min

## 4-4 清洗效能與清洗啟動操作參數探討

### 4-4-1 傳統依據通量衰減率作為啟動清洗操作點之探討

傳統薄膜清洗的啟動操作時間點，係以透膜壓力、透膜通量或濾阻作為反洗操作參考依據，舉例而言，當薄膜操作時之透膜壓力超過某一設定值，此時系統則啟動反洗，然而，此一設定值，多為設備廠商所提供之經驗值或是根據文獻所獲，目前並無科學性依據進行研究與探討。理論上，此設定值應當依各個案例與系統不同而應該有所調整而並非為一固定的經驗值，有鑑於此，本實驗期望應用超音波時域反射法來探討薄膜清洗啟動操作之依據。

本實驗由先前利用不同濃度之高嶺土進行實驗(圖 4.11)，0.5 g/L 為高嶺土懸浮顆粒之較適濃度，故以此濃度進行反洗實驗，主要包括兩種反洗起始點進行反洗，一為依據透膜通量衰減率進行反洗，另一則依據超音波所獲之反射訊號進行反洗。首先針對透膜通量衰減率達 100%、70%、50%及 30%時即進行反洗程序，評估逐次之透膜通量衰減程度，結果如圖 4.16 至圖 4.19 所示，並由圖 4.16 可知當薄膜操作時間達 800 min 後(透膜通量衰減達 100%)則進行第一次反洗，未經反洗前初始之透膜通量約為  $10.5 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ ，而經第一次反洗後透膜通量下降約至  $9.55 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ ，於六次反洗操作程序後，初始透膜通量也隨反洗次數而逐次下降。

當依據透膜通量衰減達 70%所進行之反洗操作之結果如圖 4.20 所顯示，圖中觀察到未經反洗前之初始透膜通量約為  $10.55 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ ，總共歷經六次反洗程序，於第一次反洗操作後，透膜通量下降率較透膜通量達衰退率達 100%後反洗效果佳，初始透膜通量同樣隨反洗次數逐次下降，此現象係因不可逆積垢所造成，於六次反洗操作後，最大透膜通量均高於  $6.64 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ ，相



較於透膜通量衰減達 100% 時之反洗操作結果，經三次反洗程序後透膜通量則約為  $6.23 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ ，因此，當通量衰減達 70% 時進行反洗效果較透膜通量達 100% 時較佳。圖 4.18 為依據透膜通量衰減達 50% 時進行反洗程序，於第四次反洗後透膜通量可維持  $8.14 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ ，而當透膜通量衰減達 70% 時於第四次反洗後之透膜通量則為  $7.84 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ ，相較下前者較佳，但於六次反洗後，依據透膜通量衰減達 50% 及 70% 進行反洗之初始透膜通量分別為  $6.71 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$  及  $6.64 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ ，顯示兩者所獲清洗效能相近，但通量衰減達 70% 時反洗其操作時間可維持 64 min 以上，而通量衰減達 50% 時反洗其操作時間卻僅能維持 28 min 以上，因此，此部分之反洗結果可知，當透膜通量衰減達 70% 時即進行反洗操作模式較優於當透膜通量衰減達 50% 及 100% 時進行反洗，不但可提升薄膜處理效能及壽命，亦可減少不可逆積垢之比例。圖 4.19 為依據透膜通量衰減達 30% 時進行反洗操作之結果，於第五次反洗後透膜通量均可維持  $9.16 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$  以上，於第六次反洗後透膜通量為  $7.84 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ ，雖然於六次反洗後均可維持較高之透膜通量，但平均操作時間卻須於 7 min 時即進行反洗操作程序，於操作成本及水資源考量下，此反洗起始點並非最適選擇。由上述數值且考量操作成本及水資源下，可知於傳統反洗起始指標中，依據透膜通量衰減達 70% 時即進行反洗之效果較佳。

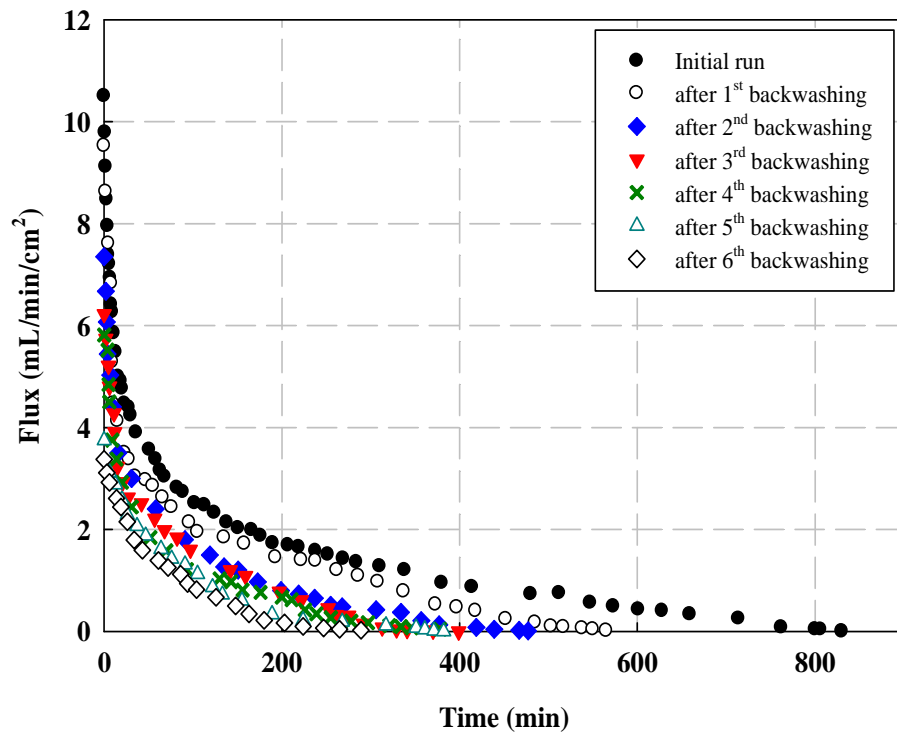


圖 4.16 依據透膜通量衰減率達 100% 進行 6 次反洗操作其時間與逐次反洗後透膜通量衰減之變化

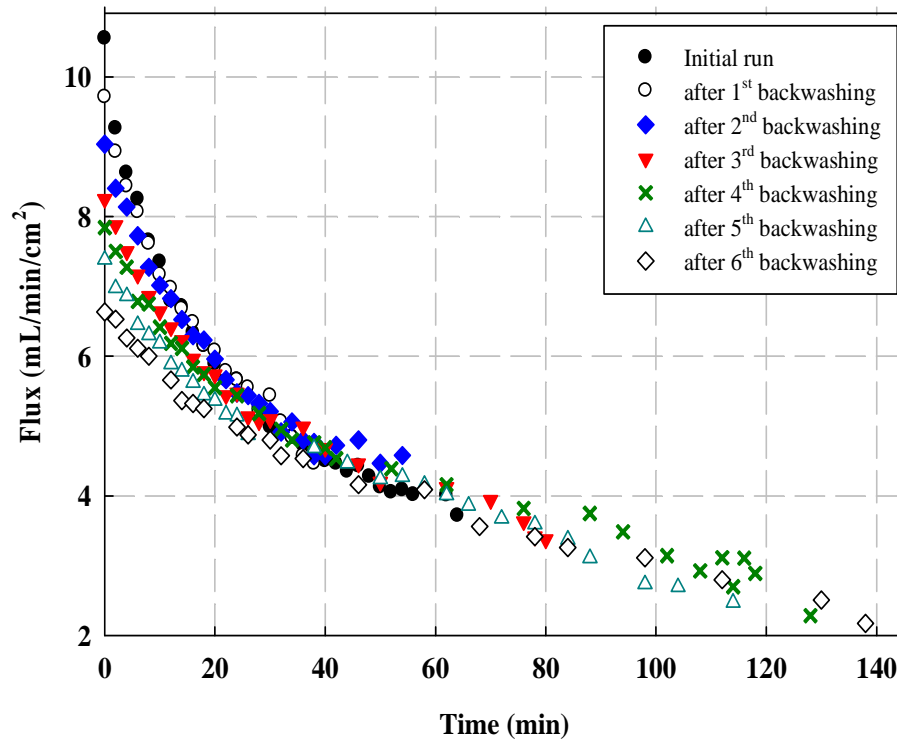


圖 4.17 依據透膜通量衰減率達 70% 進行 6 次反洗操作其時間與逐次反洗後透膜通量衰減之變化

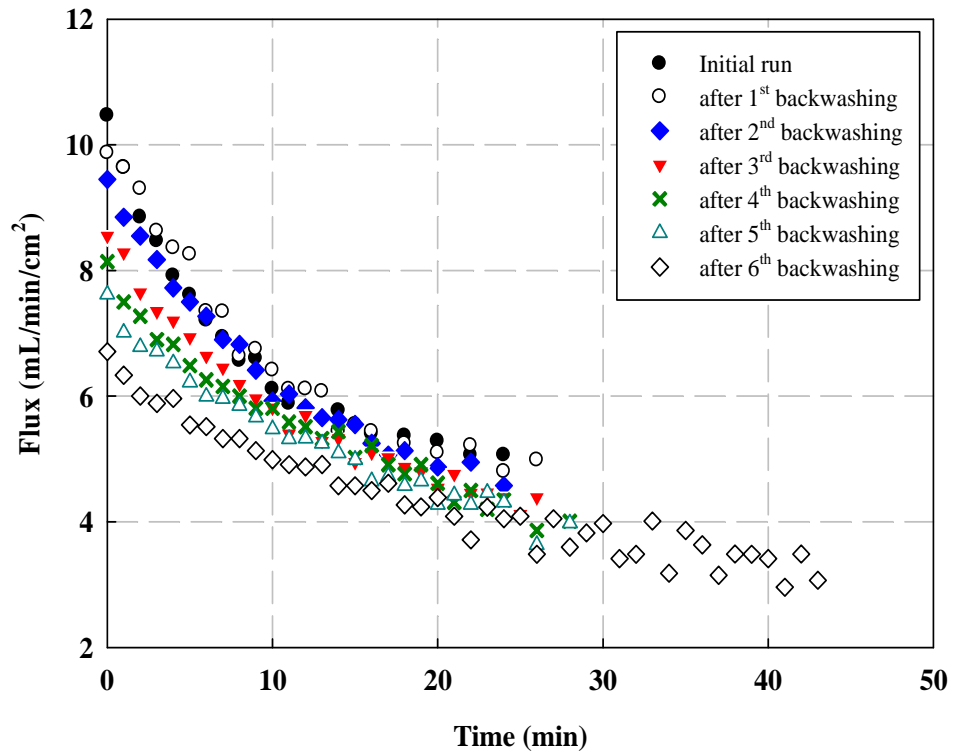


圖 4.18 依據透膜通量衰減率達 50% 進行 6 次反洗操作其時間與逐次反洗後透膜通量衰減之變化

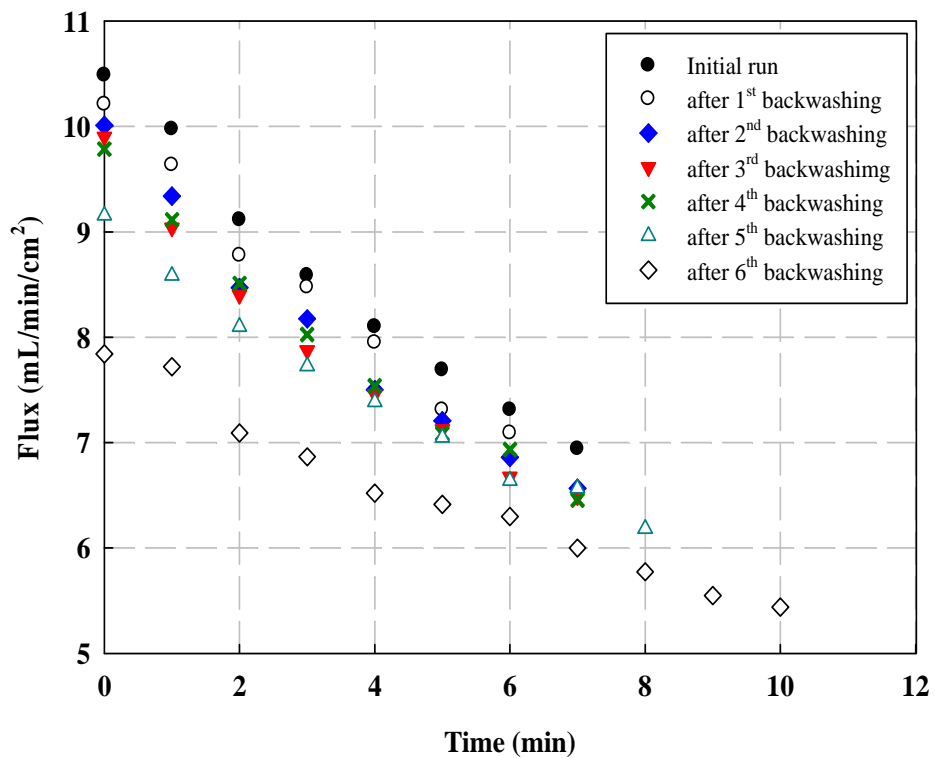


圖 4.19 依據透膜通量衰減率達 30% 進行 6 次反洗操作其時間與逐次反洗後透膜通量衰減之變化



#### 4-4-2 應用 UTDR 作為啟動清洗操作點之探討

由上述實驗可知，反洗起始點之決定將會影響透膜通量下降及薄膜使用壽命，然而，現今採取之反洗起始點並非具有絕對之可信性，如同先前所述反洗操作之設定值，以往多為設備廠商所提供之經驗值或是根據文獻所獲，目前並無科學性依據進行研究與探討，且理論上，此設定值應當依各個案例與系統不同而應該有所調整而並非為一固定的經驗值。由上述依據不同透膜通量衰減進行反洗之實驗結果，係以透膜通量衰減達 70% 時進行清洗作為操作依據，然而，於通量衰減達 70% 進行反洗是否為最佳之反洗操作點值得去深入探討，因此期以超音波進行監測薄膜積垢之形成，於積垢形成初始即進行反洗，其可否減緩透膜通量下降及提升薄膜使用壽命。

本研究反洗起始點之依據為超音波反射訊號圖示(圖 4.20(a)至(d))，由圖依序可知超音波監測所獲之反射訊號改變，圖 4.20(a)為操作時間 0 min 時之反射訊號 (即為空白薄膜之超音波反射訊號)，圖 4.20 (b)則為操作時間達 10 min 之反射訊號，可發現此圖相較於圖 4.20 (a)產生些微變化，係因積垢厚度達一定程度時，超音波則可反射此介面使訊號產生變化進而觀察之，隨操作時間達 18 至 20 min 時反射訊號已有相當清楚之積垢反射波峰出現於薄膜反射波峰前面，當超音波反射訊號所產生之積垢波峰明顯改變時(約略歷時 18 min)則進行反洗操作，反洗結果為圖 4.21 所示，圖中可知於四次反洗實驗後透膜通量仍可維持於  $9.12 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$  以上，隨反洗逐次下降之透膜通量較緩，透膜通量於第六次反洗後下降至  $7.5 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ ，其與圖 4.17 依據透膜通量衰減率達 70% 時進行反洗實驗結果相較下，證實應用超音波反射訊號作為反洗起始指標之方法可提升薄膜處理效能之潛力甚鉅，此外，超音波除可作為薄膜積

垢形成之即時監測外，由本研究結果證實應用超音波監測作為薄膜積垢之反洗起始點指標，於多次反洗後仍可提升薄膜處理效能，進而提高薄膜使用壽命。

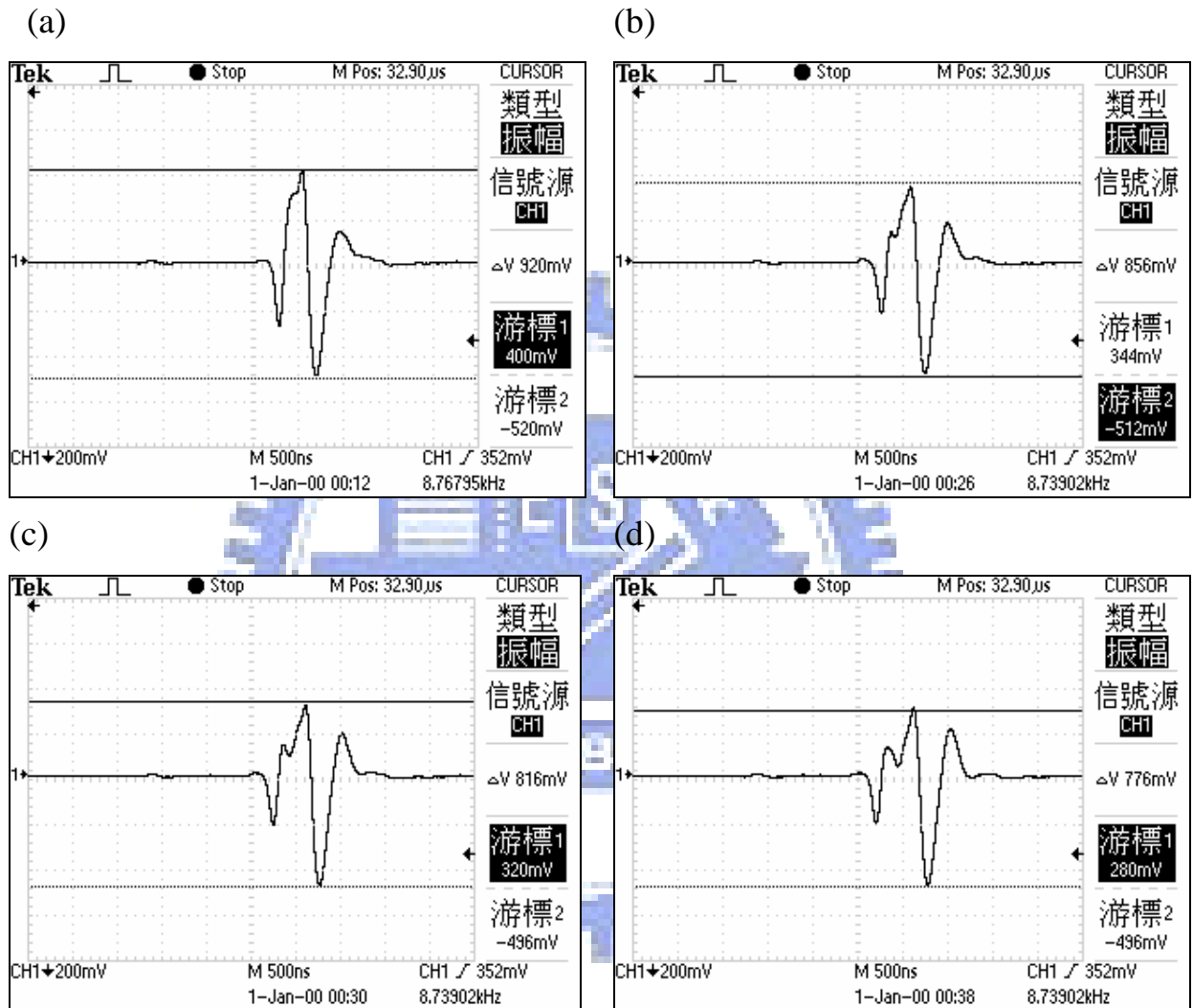


圖 4.20 依據超音波時域反射訊號於(a) 0 min (b) 10 min (c) 18 min (d) 20 min 之變化進行反洗操作程序

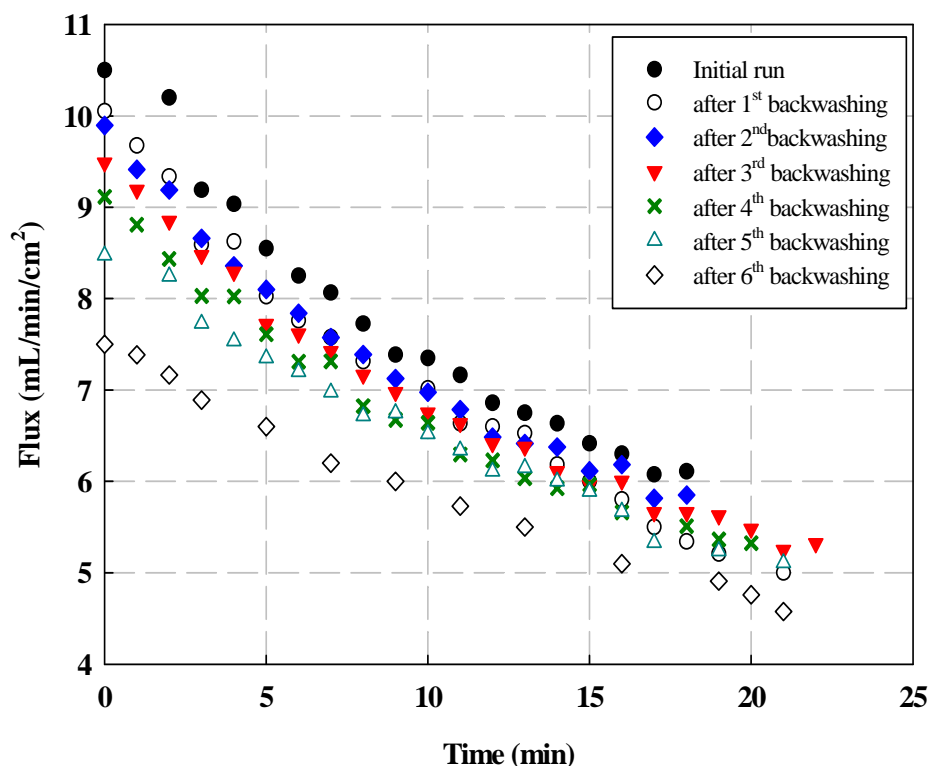


圖 4.21 利用超音波時域反射訊號啟動 6 次反洗實驗其時間與初始透膜通量之變化

於上述依據傳統指標反洗及超音波反射訊號進行反洗之實驗中，此五種條件之實驗結果彙整如表 4.3 所示，表中可見依據透膜通量衰減達 100%、70%、50%及 30%時逐次進行六次反洗操作，所獲之透膜通量數值初始均小於超音波反洗操作之結果，並由圖 4.22 可清楚觀察到此五種不同反洗起始指標於六次反洗後透膜通量逐次衰減趨勢，其中以通量衰減達 100%進行反洗操作後，透膜通量逐次衰減趨勢較快且明顯；而依據超音波訊號與通量衰減達 30%時進行反洗實驗結果之趨勢相近，均可減緩透膜通量衰減趨勢。

於透膜通量提升率部份，均依據超音波訊號反洗實驗結果個別進行比較，發現當通量衰減達 100%時進行反洗操作，逐次之透膜通量提升率分別為 5%、25%、34%、36%、56%及 55%，而當透膜

通量衰減達 70%時進行反洗，逐次之通量提升率分別約為 3%、9%、13%、14%、13%及 11% ；依據透膜通量衰減達 50%時進洗反洗，逐次之透膜通量提升率分別為 2%、5%、10%、11%、10%及 10% ；當透膜通量衰減達 30%進時行反洗，透膜通量提升率均為負值，分別為-1.6%、-1.1%、-4.3%、-7.2%、-8.0%及-4.5% (如圖 4.23)。

上述之結果及統計數值顯示，利用超音波時域反射此設備系統能夠監測出積垢層形成之初始時，於多次實驗結果獲之積垢形成初始造成訊號改變，均出現於通量衰減  $43 \pm 5$  %時(平均值為 43 %)，若以此時間點作為薄膜反洗實驗之操作起始點時，即可發現透膜通量相較於依據傳統指標進行反洗操作，平均可提高 35% (通量衰減達 100%時啟動反洗)、10% (通量衰減達 70%時啟動反洗)與 8%(通量衰減達 50%時啟動反洗)的通量，此結果可知超音波時域反射為較佳的清洗啟動操作時間點。

表 4.3 依據不同反洗起始指標進行反洗操作程序之比較

	傳統清洗操作				UTDR 清洗操作	通量提升率(%) [(B-A <sub>x</sub> )/A <sub>x</sub> ]				
	通量衰減	通量衰減	通量衰減	通量衰減	依據 UTDR					
	100%時	70%時	50%時	30%時	訊號改變時反	100	70	50	30	
	反洗	反洗	反洗	反洗	洗)	%	%	%	%	
	[A <sub>1</sub> ]	[A <sub>2</sub> ]	[A <sub>3</sub> ]	[A <sub>3</sub> ]	[B]					
過濾 起始 通量  $\frac{mL}{min \cdot cm^2}$	第 0 次	10.5	10.55	10.48	10.51	10.50				
	第 1 次反洗	9.52	9.71	9.87	10.21	10.05	5	3	2	-1.6
	第 2 次反洗	7.35	9.04	9.45	10.01	9.90	25	9	5	-1.1
	第 3 次反洗	6.23	8.25	8.55	9.9	9.49	34	13	10	-4.3
	第 4 次反洗	5.82	7.84	8.14	9.78	9.12	36	14	11	-7.2
	第 5 次反洗	3.75	7.39	7.62	9.16	8.48	56	13	10	-8.0
	第 6 次反洗	3.38	6.64	6.71	7.84	7.50	55	11	10	-4.5
平均值(1~6 次)	6.01	8.15	8.39	9.48	9.09	35	10	8	-4.5	

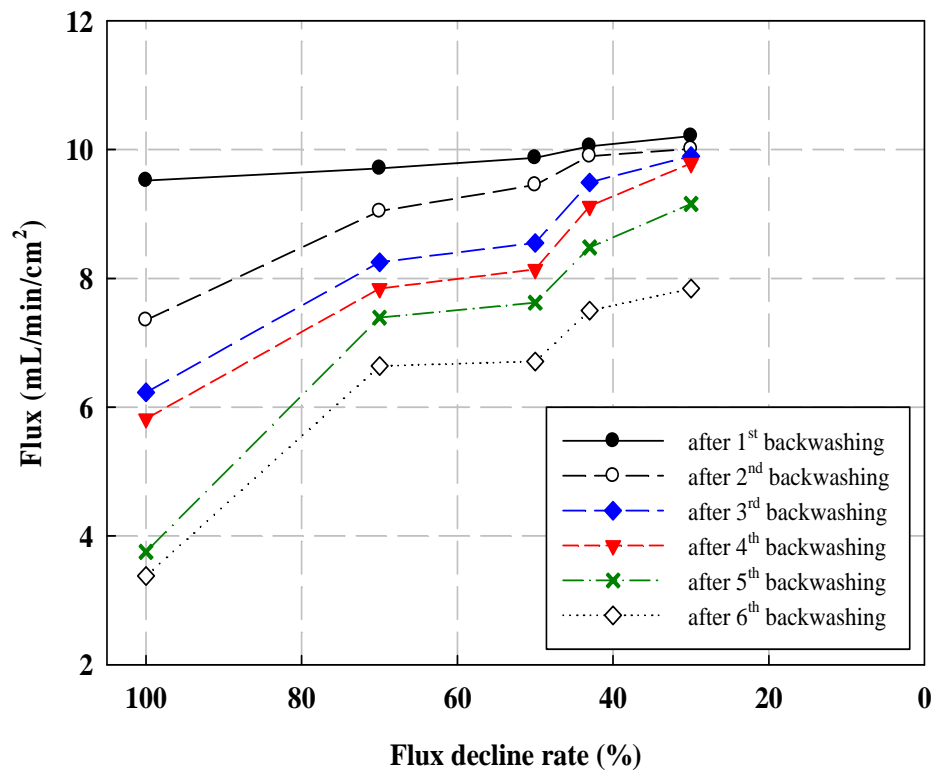


圖 4.22 依據傳統通量衰減率及超音波反射訊號分別於六次反洗操作後其初始透膜通量變化

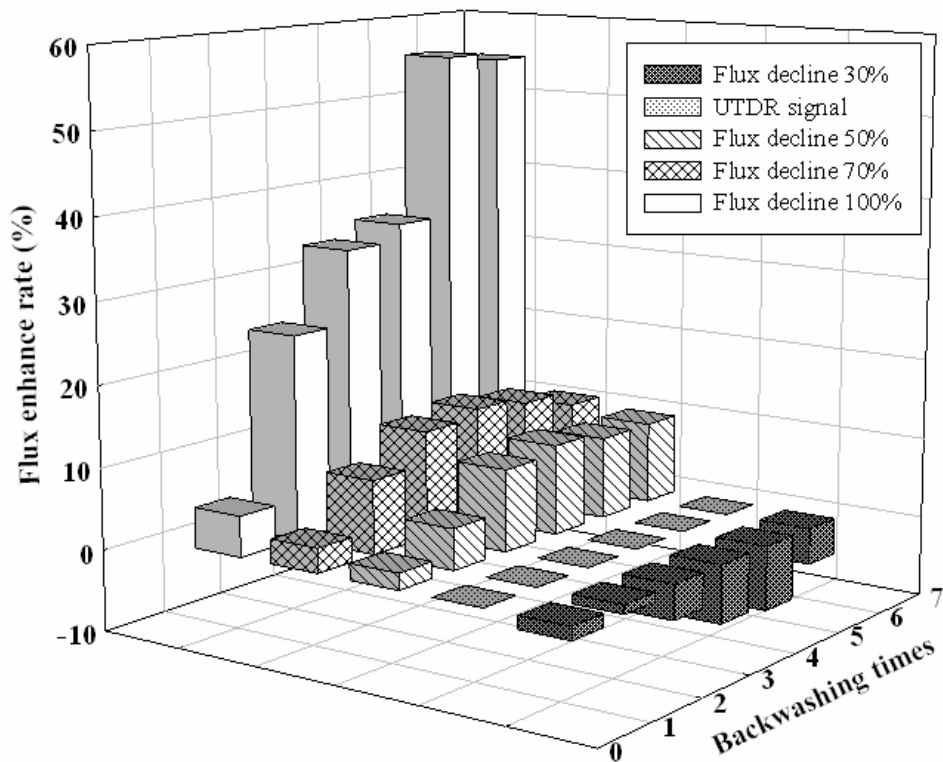


圖 4.23 依據超音波反射訊號反洗指標個別與傳統反洗指標之反洗結果進行比較其反洗次數與透膜通量提升率之相關性

### 4-4-3 應用 UTDR 監測清洗效率之探討

超音波除能監測薄膜積垢之形成外，應當亦可監測反洗實驗後薄膜表面之變化，因此，以 0.5 g/L 之高嶺土進行傳統薄膜過濾實驗，於操作過程中依據透膜通量衰減率適時進行反洗外，同時利用超音波反射訊號進行監測，當通量衰減達 70% 時，所獲之超音波反射訊號以圖 4.24(a) 代表，此時即以去離子水反洗反應槽體中之薄膜約 10 min，於反洗後擷取超音波反射訊號(如圖 4.24(b) 所示)，由此兩者圖示相較下可知，薄膜表面之可逆積垢層部分經由反沖洗而脫離薄膜表面。從圖 4.24(b) 可發現由超音波監測獲得之積垢波峰(圖 4.24(a)) 已明顯消失，但仍有部分積垢殘留於薄膜表面，導致薄膜波峰前仍有一微小之積垢波峰，因此，根據圖 4.24(a) 及 (b) 可證實超音波除可監測薄膜積垢之形成外，同時亦可監測清洗後薄膜表面之情形，此論點 Li *et al.* (2003) 利用表面流洗、超音波清洗及結合上述兩種方式等三種不同清洗方式進行清洗效率之評估，結果證實結合表面流洗與超音波清洗之方式效果較佳，亦提出超音波不僅能監測積垢形成過程，同時也能夠評估其反洗效能。

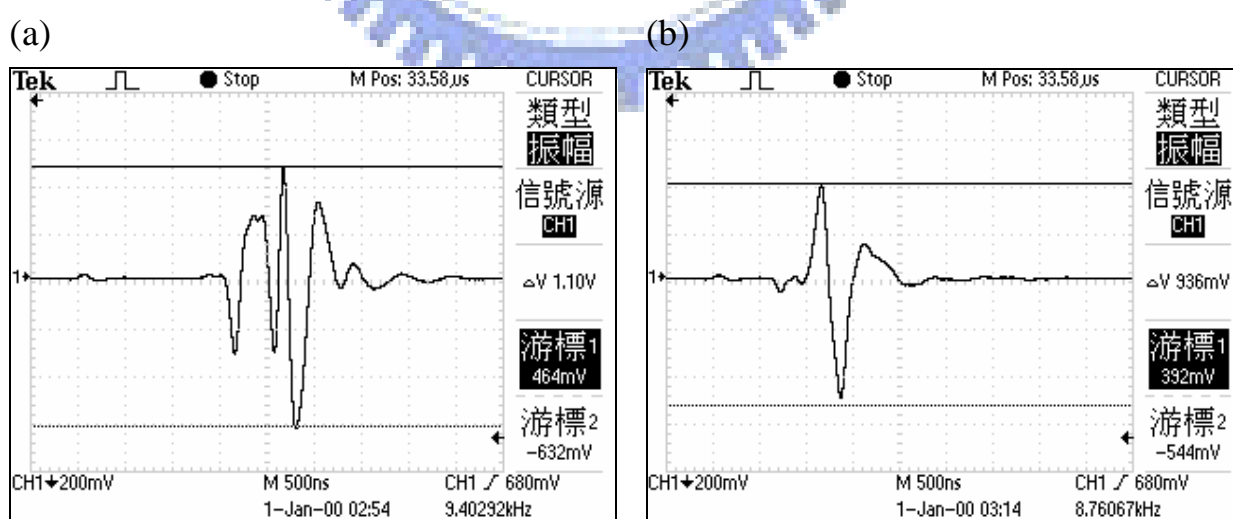


圖 4.24 高嶺土懸浮顆粒(0.5 g/L)於(a)薄膜過濾操作時間達 64 min

(b)去離子水反洗薄膜 10 min 之超音波時域反射訊號





## 第五章 結論與建議

### 5-1 結論

本研究係應用超音波之即時、線上與非破壞性之特性，監測薄膜積垢形成過程及估算積垢厚度，並應用超音波時域反射訊號作為反洗起始之依據，進而比較此方式相較於傳統反洗指標之反洗效率差異。本研究結論如下：

1. 超音波時域反射具有即時、線上及具非破壞性之特性，可有效監測薄膜積垢形成過程。
2. 薄膜濾阻及積垢厚度呈線性相關，未來於實廠應用上亦可利用此相關性模式，未來可藉此相關性之特性於實廠進行應用，可直接藉此模式進行薄膜積垢厚度之概估
3. 依據傳統反洗指標進行反洗實驗中，於清洗效能、成本及水資源之相較下，依據透膜通量衰減達 70%即進行反洗其反洗效率較佳。
4. 依據超音波時域反射訊號作為反洗起始指標，可提早警示積垢形成之初始，避免不可逆積垢增加，延長薄膜使用壽命，故建議利用此特性作為反洗起始點指標
5. 依據超音波時域反射訊號作為反洗起始點，相較於傳統清洗指標之反洗結果發現，均可提高傳統清洗指標之透膜通量約 8%以上，因此，超音波反射訊號應為較佳清洗啟動操作時間點。
6. 超音波時域反射除了可作為薄膜積垢形成之即時監測外，亦可作為反洗起始點指標，並監測反洗後薄膜表面情形，利用反射訊號之變化評估清洗效率。

## 5-2 建議

本研究所採用之超音波設備其能量較低，由本研究之結果可知超音波時域反射可有效監測薄膜積垢形成，對於薄膜孔徑堵塞並未能有效監測。依據超音波時域反射訊號可獲一初始積垢層厚度，此積垢厚度為本設備可監測之最小極限值，其代表已於膜面產生積垢層，於此時間點之前是否為薄膜孔徑堵塞，仍需於後續研究證實。現今已有學者提出相關研究，其利用高頻率沉浸式探頭及高能量超音波發射器可有效監測薄膜孔徑，因此，未來可採用上述超音波設備進行薄膜孔徑堵塞之研究。



## 參考文獻

- Airey, D., S. Yao, J. Wu, V. Chen, A. G. Fane and J. M. Pope (1998) "An investigation of concentration polarization phenomena in membrane filtration of colloidal silica suspensions by NMR micro-imaging." *Journal of Membrane Science*, 145: 145-158.
- Alig, I., S. Tadjbakhsh and A. Zosel (1998) "Comparison of ultrasonic shear wave and dynamic-mechanical measurements in acrylic-type copolymers." *Journal of Polymer Science*, 36: 1703-1711.
- Al-Malack, M. H. and G. K. Anderson (1996) "Formation of dynamic membranes with cross-flow microfiltration." *Journal of Membrane Science*, 112: 287-296.
- Altmann, J. and R. Rippergr (1997) "Particle deposition and layer formation at the crossflow microfiltration." *Journal of Membrane Science*, 124: 119-128.
- Bertram, C. D., M. R. Hoogland, H. Li, R. A. Odell and A. G. Fane (1993) "Flux enhancement in crossflow microfiltration using a collapsible-tube pulsation generator." *Journal of Membrane Science*, 84: 279-292.
- Bian, R., Y. Watanabe, G. Ozawa and N. Tambo (1999) "Removal of natural organic matters, iron and manganese by ultrafiltration with coagulation." *Journal of Japan Water Works Association*, 66(4): 24-33.
- Boerlage, S. F. E., M. D. Kennedy, P. A. C. Bonne, G. Galjaard and J. C. Schippers (1997) "Prediction of flux decline in membrane systems due to particulate fouling." *Desalination*, 113: 231-233.
- Bourgeois, K. N., J. L. Darby and G. Tchobanoglous (2001) "Ultrafiltration of wastewater: Effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness." *Water Research*, 35(1): 77-90.
- Chang I. S., P. Le-Clech, B. Jefferson and S. Judd (2002) "Membrane fouling in MBRs for wastewater treatment." *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, 128(11): 1018-1029.
- Chen, V., A. G. Fane, S. Madaeni and I. G. Wenten (1997) "Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation." *Journal of Membrane Science*, 125: 109-122.
- Chen, V., H. Li and A. G. Fane (2004) "Non-invasive observation of synthetic membrane process - a review of methods." *Journal of Membrane Science*, 241: 23-44.

Chesters, S. P. (2009) "Innovations in the inhibition and cleaning of reverse osmosis membrane scaling and fouling." *Desalination*, 238: 22-29.

Chong, T. H., F. S. Wong and A. G. Fane (2007) "Fouling in reverse osmosis: Detection by non-invasive techniques." *Desalination*, 204: 148-154.

Chuang, S. H., W. C. Chang, M. C. Chang and M. A. Sung (2009) "The effects of soluble organic matters on membrane fouling index." *Bioresource Technology*, 100: 1875-1877.

de Barros, S. T. D., C. M. G. Andrade, E. S. Mendes and L. Peres (2003) "Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration." *Journal of Membrane Science*, 215: 213-224.

Dudley L. Y. and E. G. Darton (1996) "Membrane autopsy – a case study." *Desalination*, 105: 135-141.

Durham, B. and A. Walton (1999) "Membrane pretreatment of reverse osmosis: long-term experience on difficult waters." *Desalination*, 122(2-3): 157-170.

Fuller, J. J., R. J. Ross and J. R. Damm (1995) "Nondestructive evaluation of honeycomb and surface checks in red oak lumber." *Forest Products Journal*, 45: 42-44.

Gabrus, E. and D. Szaniawska (2009) "Application of backflushing for fouling reduction during microfiltration of yeast suspensions." *Desalination*, 240: 46-53.

Gaedt, L., T. C. Chilcott, M. Chan, T. Nantawisarakul, A. G. Fane and H. G. L. Coster (2002) "Electrical impedance spectroscopy characterization of conducting membrane I. Theory." *Journal of Membrane Science*, 195: 153-167.

Gaedt, L., T. C. Chilcott, M. Chan, T. Nantawisarakul, A. G. Fane and H. G. L. Coster (2002) "Electrical impedance spectroscopy characterization of conducting membrane II . Experimental." *Journal of Membrane Science*, 195: 169-180.

Grozes, G. F., J. G. Jacangelo, C. Anselme and J. M. Laine (1997) "Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling." *Journal of Membrane Science*, 124: 63-76.

Guizard, C. and G. Rios (1996) "Transports and fouling phenomena in liquid phase separation with inorganic and hybrid membrane, in A. J. Burggraaf, L. Cot (Eds.)." *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam.

Jones, K. L. and C. R. O'Melia (2000) "Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: effects of pH and ionic strength." *Journal of Membrane Science*, 165: 31-46.

Jonsson, A. S. and B. Jonsson (1996) "Colloidal fouling during ultrafiltration." *Separation Science and Technology*, 31: 2611-2620.

Kawakatu, T., S. I. Nakao and S. Kimura (1993) "Effect of size and compressibility of suspended particles and surface pore size of membrane on flux in crossflow filtration." *Journal of Membrane Science*, 81: 173-190.

Khirani, S., R. B. Aim and M. H. Manero (2006) "Improving the measurement of the modified fouling index using nanofiltration membranes (NF-MFI)." *Desalination*, 191: 1-7.

Kremen, S. S. and M. Tanner (1998) "Silt density indices (SDI), percent plugging factor (%PF): their relation to actual foulant deposition." *Desalination*, 199: 259-262.

Kujundzic, E., A. C. Fonseca, E. A. Evans, M. Peterson, A. R. Greenberg and M. Hernandez (2007) "Ultrasonic monitoring of early-stage biofilm growth on polymeric surfaces." *Journal of Microbiological Methods*, 68(3): 458-467.

La Heij, E. J., P. J. A. M. Kerkhof, K. Kopinga and L. Pel (1996) "Determining porosity profiles during filtration and expression of sewage sludge by NMR imaging." *Journal for the American Institute of Chemical Engineers*, 42 (4): 953.

Laine, J. M., M. M. Clark and J. Mallevialle (1990) "Ultrafiltration of lake water : effect of pretreatment on the partitioning of organics, THMFP, and flux." *Journal of the American Water Works Association*, 82: 82-87.

Li, H., A. G. Fane, H. G. L. Coster and S. Vigneswaran (2000) "An assessment of depolarization models of crossflow microfiltration by direct observation through the membrane." *Journal of Membrane Science*, 172: 135-147.

Li, H., A. G. Fane, H. G. L. Coster and S. Vigneswaran (2003) "Observation of deposition and removal behaviour of submicron bacteria on the membrane surface during crossflow microfiltration." *Journal of Membrane Science*, 217: 29-41.

Li, J. X., D. K. Hallbauer and R. D. Sanderson (2003) "Direct monitoring of membrane fouling and cleaning during ultrafiltration using a non-invasive ultrasonic technique." *Journal of Membrane Science*, 215: 33-52.

Li, J. X., J. X. Liu, T. Yang and C. F. Xiao (2007) "Quantitative study of the effect of electromagnetic field on scale deposition on nanofiltration membranes via UTDR." *Water Research*, 41: 4595-4610.

Li, J. X., R. D. Sanderson, G. Y. Chai and D. K. Hallbauer (2005) "Development of an ultrasonic technique for in situ investigating the properties of deposited protein during crossflow ultrafiltration." *Journal of Colloid and Interface Science*, 284: 228-238.



Li, J. X., R. D. Sanderson, D. K. Hallbauer and V. Y. Hallbauer-Zadorozhnaya (2002) "Measurement and modelling of organic fouling deposition in ultrafiltration by ultrasonic transfer signals and reflections." *Desalination*, 146: 177-185.

Li, J. X., R. D. Sanderson and E. P. Jacobs (2002) "Non-invasive visualization of the fouling of microfiltration membranes by ultrasonic time-domain reflectometry." *Journal of Membrane Science*, 201: 17-29.

Lin, C. F., Y. J. Huang and O. J. Hao (1999) "Ultrafiltration processes for removing humic substances : Effect of molecular weight fractions and PAC treatment. " *Water Research*, 33(5): 1552-1264.

Liu, J. X., J. X. Li, X. M. Chen and Y. Z. Zhang (2006) "Monitoring of polymeric membrane fouling in hollow fiber module using ultrasonic nondestructive testing." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16: 845-848.

Mackley, M. R. and N. E. Sherman (1992) "Cross-flow cake filtration mechanisms and kinetics." *Chemical Engineering Science*, 47: 3067-3084.

Mairal, A. P., A. R. Greenberg, W. B. Krantz and L. J. Bond (1999) "Real-time measurement of inorganic fouling of RO desalination membranes using ultrasonic time-domain reflectometry." *Journal of Membrane Science*, 159: 185-196.

Mairal, A. P., A. R. Greenberg and W. B. Krantz (2000) "Investigation of membrane fouling and cleaning using ultrasonic time-domain reflectometry." *Desalination*, 130: 45-60.

Malgorzata, K. K., M. N. Katarzyna and W. Tomasz (1999) "Analysis of membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids and mineral salts." *Desalination*, 126: 179-185.

Mohammadi, T., S. S. Madaeni and M. K. Moghadam (2002) "Investigation of membrane fouling." *Desalination*, 153: 155-160.

Mulder, M. (1996) *Basic Principle of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publisher: Dordrecht, Chapters 1.

Nomura, T., S. Nakao and S. Nomura (1989) "Influent of the temperature of feed on ultrafiltration." *International Chemical Engineering*, 29: 707.

Parthun, M. G. and G. P. Johari (1995) "Dynamics of a molecule growth: ultrasonic relaxation studies." *Journal of Chemical Physics*, 102: 6301-6307.

Peterson, R. A., A. R. Greenberg, L. J. Bond and W. B. Krantz (1998) "Use of ultrasonic TDR for real-time noninvasive measurement of compressive strain during membrane compaction." *Desalination*, 116: 115-122.

Pignon, F., A. Magnin, J. M. Piau, B. Cabane, P. Aimar, M. Meireles and P. Lindner (2000) "Structural characterisation of deposits formed during frontal filtration." *Journal of Membrane Science*, 174(2): 189-204.

Pirbazari, M., B. N. Badriyha and V. Ravindran (1992) "MF-PAC for treating waters contaminated with natural and synthetic organic." *Journal of the American Water Works Association*, 83(12): 61-68.

Pope, J. M., S. Yao and A. G. Fane (1996) "Quantitative measurements of the concentration polarization layer thickness in membrane filtration of oil-water emulsions using NMR micro-image." *Journal of Membrane Science*, 118: 247-257.

Ramaswamy, S., A. R. Greenberg and M. L. Peterson (2004) "Non-invasive measurement of membrane morphology via UFDR: pore-size characterization." *Journal of Membrane Science*, 239: 143-154.

Redkar, S., V. Kuberkar and R. H. Davis (1996) "Modeling of concentration polarization and depolarization with high-frequency backplusing." *Journal of Membrane Science*, 121: 229-242.

Reinsch, V. E., A. R. Greenberg, S. S. Kelley, R. Peterson and L. J. Bond (2000) "A new technique for the simultaneous, real-time measurement of membrane compaction and performance during exposure to high-pressure gas." *Journal of Membrane Science*, 171: 217-228.

Ripperger, S. and J. Altmann (2002) "Crossflow microfiltration-state of the art." *Separation and Purification Technology*, 26: 19-31.

Sakol, D. and K. Konieczny (2004) "Application of coagulation and conventional filtration in raw water pretreatment before microfiltration membranes." *Desalination*, 162(1-3): 61-73.

Sanderson, R. D., J. X. Li, D. K. Hallbauer and S. K. Sikder (2005) "Fourier wavelets from ultrasonic spectra: a new approach for detecting the onset of fouling during microfiltration of paper mill effluent." *Environmental Science and Technology*, 39: 7299-7305.

Sanderson, R., J. X. Li, L. J. Koen and L. Lorenzen (2002) "Ultrasonic time-domain reflectometry as a non-destructive instrumental visualization technique to monitor inorganic fouling and cleaning on reverse osmosis membranes and cleaning on reverse osmosis membrane." *Journal of Membrane Science*, 207: 105-117.

Schippers, J. C. and J. Verdouw (1980) "The modified fouling index: a method of determining the fouling characteristics of water." *Desalination*, 32: 137-148.

Shen, L. Q., Z. K. Xu, Z. M. Liu and Y. Y. Xu (2003) "Ultrafiltration hollow fiber membranes of sulfonated polyetherimide/polyetherimide blends: preparation, morphologies and anti-fouling properties." *Journal of Membrane Science*, 218(1-2): 279-293.

Sikder, S. K., M. B. Mbanjaw, D. A. Keuler, D. S. McLachlan, F. J. Reineke and R. D. Sanderson (2006) "Visualisation of fouling during microfiltration of natural brown water by using wavelets of ultrasonic spectra." *Journal of Membrane Science*, 271: 125-139.

Silalahi, S. H. D., T. O. Leiknes, J. Ali and R. Sanderson (2009) "Ultrasonic time domain reflectometry for investigation of particle size effect in oil emulsion separation with crossflow microfiltration." *Desalination*, 236: 143-151.

Srisurich, S., R. Jiraratananon and A. G. Fane (2005) "Humic acid fouling in the membrane distillation process." *Desalination*, 174: 63-72.

Srijaroonrat, P., E. Julien and Y. Aurelle (1999) "Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing." *Journal of Membrane Science*, 159: 11-20.

Su, T. J., J. R. Lu, Z. F. Cui and R. K. Thomas (2000) "Fouling of ceramic membrane by albumins under dynamic filtration condition." *Journal of Membrane Science*, 173: 167-178.

Tiller, F. M., N. B. Hsyung and D. Z. Cong (1995) "Role of porosity in filtration: XII filtration with sedimentation." *Journal for the American Institute of Chemical Engineers*, 41(5): 1153-1164.

Tung, K. L., S. Wang, W. M. Lu and C. H. Pan (2001) "In situ measurement of cake thickness distribution by a photointerrupt sensor." *Journal of Membrane Science*, 190: 54-67.

Vrouwenvelder, J. S., J. W. N. M. Kappelhof, S. G. J. Heijman, J. C. Schippers and D. Kooij (2003) "Tools for fouling diagnosis of NF and RO membranes and assessment of the fouling potential of feed water." *Desalination*, 157: 361-365.

Vyas, H. K., A. J. Mawson, R. J. Bennett and A. D. Marshall (2000) "A new method for estimating cake height and porosity during cross-flow filtration of particulate suspensions." *Journal of Membrane Science*, 176: 113-119.

Wang, J., J. M. Biernacki and F. Lam (2001) "Nondestructive evaluation of veneer quality using acoustic wave measurements." *Wood Science and Technology*, 34: 505-516.

Wang, L. Y. and L. F. Song (1999) "Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: experimental verification of fouling dynamics." *Journal of Membrane Science*, 160(1): 41-50.

Xu, X. C., J. X. Li, H. S. Li, Y. Cai, Y. H. Cao, B. Q. He and Y. Z. Zhang (2009) "Non-invasive monitoring of fouling in hollow fiber membrane via UTDR." *Journal of Membrane Science*, 326: 103-110.

Yeo, A., P. Yang, A. G. Fane, T. White and H. O. Moser (2005) "Non-invasive observation of external and internal deposition during membrane filtration by X-ray microimaging (XMI)." *Journal of Membrane Science*, 250: 189-193.

Yiantsios, S. G. and A. J. Karabelas (2002) "An assessment of the silt density index based on RO membrane colloidal fouling experiments with iron oxide particles." *Desalination*, 151: 229-238.

Zhang, Z. X., V. M. Bright and A. R. Greenbeg (2006) "Use of capacitive microensors and ultrasonic time-domain reflectometry for in-situ quantification of concentration polarization and membrane fouling in pressure-driven membrane filtration." *Sensors and Actuators*, 117: 323-331.

Zondervan, E. and B. Roffel (2007) "Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultrafiltration membranes fouled by surface water." *Journal of Membrane Science*, 304: 40-49.

Zhang, M. and L. Song (2000) "Mechanism and parameters affecting flux decline in cross-flow microfiltration and ultrafiltration of colloids." *Environmental Science and Technology*, 34: 3767-3773.

鄭光庭，2002，利用超音波去除薄膜結垢，國立成功大學機械工程研究所碩士論文。