

國立交通大學  
環境工程研究所

碩士論文

原水水質對 UF 薄膜積垢影響

**Effect of Raw Water Quality on Fouling Characteristic  
of Ultrafiltration Membrane**

研究生：陳思穎

指導老師：黃志彬 教授

中華民國 九十八年七月

原水水質對 UF 薄膜積垢影響

Effect of Raw Water Quality on Fouling Characteristic of Ultrafiltration Membrane

研究生：陳思穎  
指導教授：黃志彬

Student : Sz-Ying Chen  
Advisor : Dr. Chihpin Huang

國立交通大學



中 華 民 國 九 十 八 年 七 月

# 原水水質對 UF 薄膜積垢影響

研究生：陳思穎

指導老師：黃志彬 教授

國立交通大學環境工程研究所

## 摘要

薄膜處理程序在淨水處理中佔有很大的優勢，但薄膜在操作上最大的問題是薄膜積垢。積垢問題產生使薄膜通量衰減及透膜壓力增加使薄膜處理成本變高；因此了解積垢層之成分與特性及造成不可逆積垢的機制是這次研究主要目的。

本研究以寶山給水廠之原水為實驗主體過濾同為 30 kDa 不同材質之 UF 膜，在不同過濾時程比較薄膜處理效率，在本研究發現，因不同材質薄膜官能基及表面物理特性不同，PS 膜的處理原水效率較 PVDF 好，且通量下降速度也較慢。利用多項分析定性積垢物，可知原水中親水性有機物較疏水性有機物含量多，無論何種材質之薄膜，親水性有機物為主要造成薄膜積垢物質；因混凝不易去除水中親水性有機物，故混凝預處理並不能有效去除薄膜之親水性之積垢。期間原水中之無機物吸附於有機物表面，使薄膜上積垢物特性改變，由藥劑脫附測試，鹼液較酸液脫附較高濃度的有機物，配合清水回復通量試驗發現，有機物為主要造成 PS 膜及 PVDF 膜不可逆積垢，無機物仍具有一定的影響力；由螢光 EEM 分析可知，酸液脫附蛋白質類有機物能力佳，而鹼液脫附疏水酸類有機物能力好。PVDF 膜清洗效率普遍都較 PS 膜高，鹼液脫附較多的 Si 及有機物，且其通量回復率最佳，推測主要造成薄膜不可逆積垢與 Si 及有機物間의 交互作用相關。

關鍵字：薄膜積垢、親疏水性、有機積垢、超過濾膜

# Effect of Raw Water Quality on Fouling Characteristic of Ultrafiltration Membrane

Student: Sz-Ying Chen

Advisor: Dr. Chihpin Huang

**Institute of Environment Engineering  
National Chiao Tung University**

## Abstract

Membrane application in surface water treatment provides many advantages. However, this effort is hampered by the fouling issue, high energy consumption that can mainly be attributed to membrane fouling occurring over a long period of operation. The objective of this study is to investigate nature organic matter (NOM) and its component as the major membrane foulants and possible fouling mechanisms relating irreversible of NOM fouling.

In order to understand the efficiency of membrane filtration process, UF of raw water from Baoshan water treatment plant operated for 200 hours. Better permeability occurring for polysulfone membrane than polyvinylidene difluoride ones. Different functional groups of membranes and membrane properties play vital roles in determining the rejection and rate of flux reduction. Using a number of techniques to analyze and characterize membrane foulants, important finding in this study was that the large hydrophilic organic matter contained in the raw water were the prime contributor of NOM fouling. It might be difficult to remove the hydrophilic organic matter by employing coagulation as pre-treatment. Foulants characteristics is found to be significantly influenced variety of organic substances and inorganic particles.

Various chemical reagents were examined to overcome the irreversible fouling that had developed through 200 hours of continuous filtration. Alkaline was more effective in restoring the membrane permeability compared to the other reagents tested in this study, it can be concluded that organic matter played a major role in the development of irreversible fouling. However, metal also contributed the irreversible fouling to some extent. Compared with the desorbed organic matter in terms of the difference in fluorescence EEMs, protein-like substances dominated in the organic matter desorbed by acid cleaning (HCl), hydrophobic acids-like substances dominated in the organic matter desorbed by alkaline (NaOH). In addition, alkaline solution was much more efficient in recovery membrane permeability, the largest amount of organic substances and silica was desorbed from the fouled membrane. Physicochemical interaction between organic substances and silica should be main fouling mechanisms in the UF processes.

Key words: Membrane fouling, Hydrophilicity, Organic fouling, Ultrafiltration

## 誌謝

首先誠摯地感謝指導教授黃志彬老師及袁如馨教授的教誨，在研究上給予相當多的建議及資源，不厭其煩的指正，讓學生在研究上有多方位的思考，兩年下來獲益良多；也感謝口試委員超帥的超哥、李篤中老師、鄭俊華老師的指點讓學生的研究論文更趨完整。

在本論文的研究過程中，先要感謝文彬學長及育俊學長的大力協助，無論在專業知識上或情緒調劑上；要特別感謝台大化工李篤中老師實驗室及王勝仕老師實驗室的幫忙，還有雅玲學姊忙裡抽空協助實驗。還要謝謝在寶山給水場提供原水及場地讓我順利進行實驗以及化學檢驗員適時提供水場資訊；感謝遠在北京的冰清師姐更是不厭其煩指引實驗及研究方向。在研究室的生活裡，瞬間晉升研究室一姐 OK、傳承膜組給我的惠玲學姊、一起並肩踏進研究室的狗狗和鬼鬼、學妹恰恰(遠從暨大跟隨我)、蔡健雅附身的待王、吉祥加薪、三個信元、阿賢學弟，有你們的陪伴讓我研究生生活更多采多姿。還要謝謝我的摯愛 YOAN CHOU，陪我克服許多情緒上的障礙，另外一提，也要感謝我台北的好朋友們，特別是鳳梨酥超人施亭宇這些許日子的支持。對於這段時間要感謝的人很多，感恩的心情三言兩語很難詮釋。

最後，特別感謝我的父母給予精神及經濟上的支持及付出，讓我無後顧之憂的專注於研究。

# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 前言.....	1
1.1 研究緣由.....	1
1.2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 積垢物質對薄膜過濾之影響.....	3
2.1.1 有機物質對薄膜積垢之影響.....	3
2.1.2 有機物質及無機物質之積垢物對薄膜之影響.....	7
2.2 薄膜特性影響薄膜處理.....	10
2.3 薄膜積垢型式.....	12
2.4 薄膜積垢之鑑定與分析.....	14
2.4.1 螢光分析.....	16
2.4.2 傅立葉紅外線光譜儀(FTIR)分析.....	20
第三章 研究方法與實驗材料.....	22
3.1 研究架構與方法.....	22
3.2 實驗材料與設備.....	25
3.2.1 原水特性.....	25
3.2.2 薄膜材料與膜組.....	26
3.2.3 實驗材料.....	29
3.3 水質分析儀器及方法.....	30
3.3.1 總有機碳分析.....	30
3.3.2 分光光度計.....	31
3.3.3 濁度計.....	31
3.3.4 pH meter.....	31
3.3.5 有機物親疏水性分析.....	31
3.3.6 雷射奈米顆粒/界達電位及分子量量測儀.....	33
3.4 薄膜與積垢物之分析方法.....	34
3.4.1 薄膜親疏水性分析.....	34
3.4.2 傅立葉紅外線光譜儀分析.....	34
3.4.3 掃描式電子顯微鏡分析.....	35

3.4.4 感應耦合電漿質譜儀.....	36
3.4.5 三維螢光激發-散射光譜 .....	36
3-5 親疏水性對薄膜過濾試驗.....	37
3.5.1 有機物親、疏水性分離.....	37
3.5.2 薄膜過濾測試.....	38
第四章 結果與討論.....	40
4.1 實廠原水對薄膜過濾之影響.....	40
4.1.1 DOC 去除率 .....	41
4.1.2 UV <sub>254</sub> 與濁度去除率 .....	42
4.2 有機物特性探討.....	44
4.2.1 表面積垢物官能基分析.....	49
4.3 親疏水性有機物對薄膜過濾影響.....	57
4.3.1 親疏水性特性分析.....	57
4.3.2 親疏水性有機物對薄膜過濾通量之影響.....	61
4.4 薄膜不可逆積垢探討.....	64
4.4.1 薄膜表面親疏水性.....	64
4.4.2 薄膜有機積垢特性.....	65
4.4.3 薄膜無機積垢特性.....	69
4.5 表面型態分析 (SEM).....	74
第五章 結論與建議.....	77
5.1 結論.....	77
5.2 建議.....	78
Reference .....	79

## 表目錄

表 2-1 近年有機物分析使用儀器整理.....	15
表 3-1 實驗薄膜基本性質.....	26
表 4-1 過濾 PS 膜及 PVDF 膜過濾液、進流水及濃縮液水質參數.....	44
表 4-2 聚砜膜及聚偏氟乙烯組成單體示意圖.....	49
表 4-3 多醣類、蛋白質及腐植質特徵波峰對照.....	51
表 4-4 未分離及經 DAX-8 樹脂分離的親疏水性水樣特性.....	58
表 4-5 PS 膜及 PVDF 膜經脫附後之薄膜表面接觸角.....	65
表 4-6 藥劑脫附後之 DOC 濃度.....	67
表 4-7 PS 膜及 PVDF 膜經藥劑脫附後無機物種類及含量.....	73

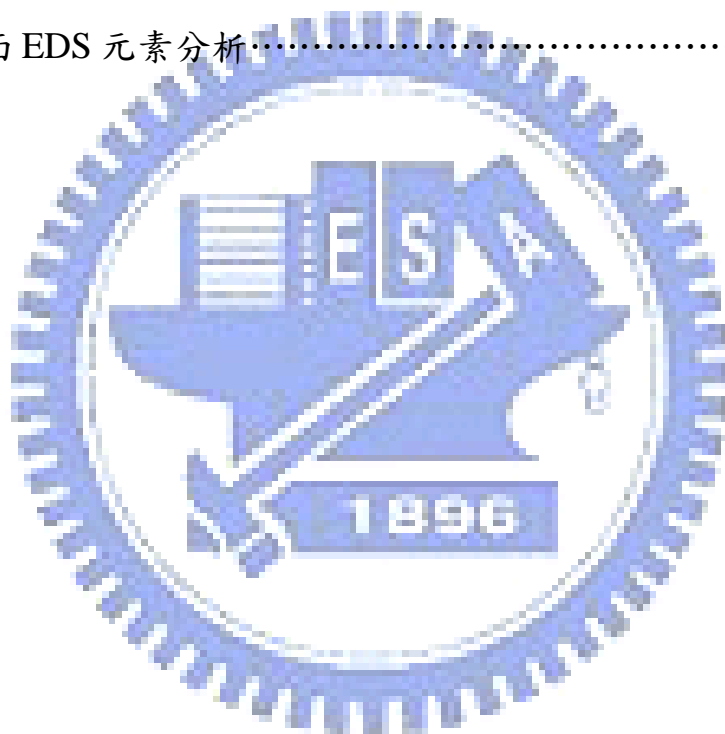




## 圖目錄

圖 2-1 純水 EEM 圖譜	18
圖 2-2 文獻整理不同螢光物質在 EEM 圖譜上所在之區域	19
圖 3-1 實驗架構	23
圖 3-2 實驗期間 實場原水水庫調度	25
圖 3-3 實場膜組運作流程圖	27
圖 3-4 平板模組測試裝置全景	28
圖 3-5 薄膜平板測試膜組	28
圖 3-6 溶解態有機物分級流程示意圖	33
圖 3-7 親疏水性接觸角試驗示意圖	34
圖 3-8 薄膜過濾測試膜組	39
圖 4-1 PS 膜及 PVDF 膜過濾滲流率變化	41
圖 4-2 經 PS 膜與 PVDF 膜 DOC 截留率變化	42
圖 4-3 經 PS 膜與 PVDF 膜 $UV_{254}$ 截留率變化	43
圖 4-4 經 PS 膜與 PVDF 膜濁度去除率變化	43
圖 4-5 經 PS 膜測試之溶解態有機物分級及 EEM 螢光光譜	47
圖 4-6 經 PVDF 膜測試之之溶解態有機物分級及 EEM 螢光光譜	48
圖 4-7 PS 膜表面 FTIR 圖譜(波段 $400\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ )	54
圖 4-8 PS 膜表面 FTIR 圖譜(波段 $400\text{ cm}^{-1}\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ )	54
圖 4-9 PVDF 膜表面 FTIR 圖譜 (波段 $400\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ )	56
圖 4-10 PVDF 膜表面 FTIR 圖譜 (波段 $400\text{ cm}^{-1}\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ )	56
圖 4-11 未分級原水及親疏水性有機物 EEM 圖譜	59
圖 4-12 有機物粒徑分布圖	60
圖 4-13 過濾 PS 膜之滲流率變化圖	63

圖 4-14 過濾 PVDF 膜之滲流率變化圖	63
圖 4-15 樹脂所使用之酸鹼沖提液 EEM 圖譜	67
圖 4-16 藥劑經清洗積垢 PS 膜之 EEM 圖譜	68
圖 4-17 藥劑經清洗積垢 PVDF 膜之 EEM 圖譜	68
圖 4-18 PS 膜清洗後之回復通量圖	72
圖 4-19 PVDF 膜清洗後之回復通量圖	72
圖 4-20 過濾 200 小時後薄膜表面俯視照	75
圖 4-21 薄膜表面 SEM 分析 ( $\times 10,000$ )	76
圖 4-22 薄膜表面 EDS 元素分析	76



# 第一章 前言

## 1.1 研究緣由

隨著社會發展和生活水準提高，台灣地區的自來水水源受到工業廢水及生活廢水排放污染，使得水中污染成份越來越複雜。造成水質污染之有機、無機物及重金屬成分及含量越來越難以控制。為符合社會大眾對飲用水水質之期待及因應政府規定越趨嚴格之水質標準，高級淨水程序已被廣泛應用在淨水處理中。

薄膜程序因為可減少污泥產生量、放流水質穩定、自動化操作節省人力、佔地面積小、有效控制消毒副產物的產生等優點，無論在科技發展或經濟成本佔有很大的優勢所以在世界各地被廣泛應用在淨水處理程序中。

薄膜處理程序在淨水處理中佔有很大的優勢，但薄膜在操作上最大的問題是薄膜積垢 (membrane fouling)。薄膜積垢將會造成透膜壓力 (transmembrane pressure, TMP) 增加、滲透率隨時間而減少使薄膜壽命減短增加處理成本。根據不同的薄膜孔徑大小、不同的薄膜材質、薄膜操作條件及複雜的進流水成份等因素，造成薄膜積垢的原因多變。為兼顧薄膜處理水質效果，提高薄膜單位面積處理水量，因此了解積垢層之成分與特性及造成不可逆積垢的機制是這次研究主要目的。

其中原水中成分複雜多變，水體中的有機物質、無機物質兩者間的交互作用對薄膜積垢影響比單一物質對薄膜積垢影響來的大。而通

常水體中溶解性有機物 (dissolved organic matter, DOM)容易使薄膜積垢產生不可逆阻塞，隨過濾時間變長，水體中無機物質吸附於薄膜表面積垢物上，造成薄膜積垢形態改變，在不同時間點造成薄膜通量下降阻塞之機制也不盡相同。

## 1.2 研究目的

為求研究簡便及標準化，許多研究常採用腐植質或牛血清蛋白等多種標準品以模擬水體中天然有機物特性進行試驗。但實際在天然水體中，這些標準品從未單獨存在，而是以複雜的混合物存在水體中，但這些有機物間的交互作用後的性質，可能改變原有的有機物特性；而這些複雜的混合有機物對薄膜過濾特性又不盡相同。

為了解原水對薄膜過濾後積垢之特性探討，本實驗利用 UF 薄膜過濾竹東寶山水廠的原水進行不同時程過濾，不同時程之薄膜取出，利用 FTIR 分析積垢物的官能基特性，也可以利用 FTIR 了解有機物與無機物在薄膜表面結合之情形，藉由以上的分析結果了解薄膜隨著不同過濾時程，積垢物在薄膜表面的變化情形，同時比較使用不同薄膜過濾原水後，薄膜積垢物變化情形，利用溶解態有機物分級 (DOM fraction)及螢光光譜分析探討有機物特性對薄膜積垢之影響；藉由化學清洗進行更深入分析，以了解造成不可逆積垢之積垢物特性。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 積垢物質對薄膜過濾之影響

水體中影響薄膜積垢主要物質可分有機物、無機物質及生物性物質，在進行薄膜過濾前之預處理，生物性物質及有機物質可以經由物理性的預處理，如砂濾處理，但無機性物質所造成的結垢 (scaling) 很難利用預處理避免這個問題，但可添加酸劑減緩積垢現象。這也就是說，水體中成分複雜，造成薄膜積垢的原因多變，故以下先探討有機物質性質，再針對無機物對其性質之影響。

#### 2.1.1 有機物質對薄膜積垢之影響

在天然水體中存在著不同種類的天然有機物，通稱為 NOMs，經過人類活動或者環境中生物的代謝而形成複雜的結構物。水體中的天然有機物會引起淨水程序上的問題及較差的飲用水品質，可能會引發下列幾個問題：

- (1) 在淨水程序上需要增加加藥量消除有機物；
- (2) 水中的天然有機物可能會提供微生物生長，造成微生物在配水系統滋長進而影響水質；
- (3) 水體引起色度和臭味，影響水質的外觀；
- (4) 可能會與水中的重金屬錯合，形成有機金屬錯合物，進而造成重金屬污染；
- (5) 淨水場消毒過程中，水中有機物和氯反應形成消毒副產物 (DBPs)，如三鹵甲烷 (THMs)、鹵化乙酸 (HAAs) 等鹵化有機物，

對人體健康造成影響。

水體中天然有機物由腐植質 (humic acids)、黃酸 (fulvic acids)、親水性物質、多醣類、蛋白質、碳水化合物及氨基酸等組成。其中水體中的類蛋白物質及多醣類有機物可與腐植質有效區分，但水體中的黃酸及腐質酸很難被分離出來，雖然黃酸及腐質酸有類似化學特性，但官能基特性相差甚大，如黃酸較腐質酸的含氧量高；腐質酸較黃酸含有較多的芳香族含量，因此仍可藉由分子結構及官能基特性分離 (Her *et al.*, 2008)。

SUVA為一種用來鑑定NOM特性的有效工具，特別是有機物的親疏水特性：如pH、離子強度及鈣濃度等變因改變對NOM特性及水中化學特性之影響 (Lee *et al.*, 2005)。Kimura *et al.* (2004)利用不同材料的UF及MF薄膜過濾天然原水，以了解造成不可逆積垢主要物質，利用NaOH脫附薄膜上的有機積垢物，利用UV可見光分析可分析不飽和碳及色度 (Zularisa *et al.*, 2006)，測量SUVA及DOC，證明較親水性物質(低UV吸收度)為主要造成不可逆積垢之物質。

除了利用UV吸收度在254 nm做為定義有機物親疏水特性外，Her *et al.* (2004, 2008)也提出利用UV吸收度在210 nm與254 nm之比值判別有機物中不飽和成分，定義 $UVA_{210}/UVA_{254}=URI$  (UV absorbance ratio index)，因在波長210 nm的UV吸收度容易受無機物 (e.g.  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  及  $PO_4^{3-}$ ) 干擾，所以必須串連SEC以分離水樣中的無機物成分 (Her *et al.*, 2008)；因不飽和有機物同樣受UV在210 nm及254 nm影響，通常含較多的氨基在210 nm會較在254 nm有較高的吸收度因此會有較高的URI值，由此可知含蛋白質及氨基之有機物的URI值會較含腐植質高，若是含較多的芳香族有機物其URI值相對比較低，URI值介於中

間者通常為黃酸，URI值偏高者為芳香族含量較少之蛋白質；因此可知URI為一個可有效從有機物區分出類蛋白質有機物的指標，且通常與SUVA值成反比。

根據親疏水特性，Leenheer (1981)利用離子型樹脂及非離子型樹脂的吸附特性藉由操作型定義，將水中組成複雜的天然有機物分離為：疏水性鹼性物質(hydrophobic bases)、疏水性酸性物質(hydrophobic acids)、疏水性中性物質(hydrophobic neutrals)、親水性鹼性物質 (hydrophilic bases)、親水性酸性物質 (hydrophilic acids)及親水性中性物質 (hydrophilic neutrals)等六大類有機物。疏水性有機物的組成結構以芳香族為主體，分子量分佈在數百到數十萬dalton (Da)之間在水中以穩定狀態存，不易被生物分解，其中腐植質在自然水體中佔有很大的比例。親疏水性有機物造成薄膜積垢特性與有機物結構(芳香族分子結構及直鏈脂肪族)、分子量分布、成分分布及帶電性有關係。

在淨水處理程序中的高級處理，造成薄膜積垢主要因為水中溶解性天然有機物在薄膜表面造成阻塞及吸附，而通常疏水性物質較親水性成分更容易造成薄膜積垢，通常是有機物與薄膜間的疏水性作用及電性作用之間的交互作用造成積垢，增加薄膜的處理成本。(Zularisam *et al.* 2006; Fan *et al.*, 2001) Fan (2001)研究出各有機物組份中，造成薄膜積垢趨勢為親水中性有機物 (hydrophilic neutral) > 疏水酸性有機物 (hydrophobic acids) > 嗜水酸 (transphilic acids) > 帶電親水有機物質 (hydrophilic charged)。嗜水酸 (transphilic acids) 和疏水酸相比有較少的芳香族或脂肪族及較多的羧基 (carboxyl)，而親水中性物質則含量較少。其中親水中性造成不可逆積垢，因其與薄膜孔洞內部結構有高鍵結能力，親水中性有機物造成積垢的原因為少電荷或少芳香族有機

物成分在長時間過濾吸附下，造成通量下降。因此可知，帶負電薄膜過濾親水物質(中性)、蛋白質(鹼性)及高負電物質(腐植質)會因吸附作用使積垢更為嚴重。

在長時間薄膜過濾後，有機物成分中主要以不帶電及帶少量芳香族物質以吸附作用造成通量下降；相對於含芳香族之有機物對薄膜過濾效率之影響，腐植質與薄膜間的疏水性作用為薄膜過濾效率重要因素。如決定腐質酸吸附於薄膜上之主要作用力為兩者：一是與薄膜電性相斥力，另外為吸附質與薄膜間的疏水性作用，若後者作用力大於前者，則腐質酸會吸附於薄膜表面。另外，關於親水性作用，Her *et al.*(2004)利用 HPSEC-UV-螢光光譜-DOC 及 FTIR 分析藻類釋出之有機物 (allogenic organic matter, AOM)及過濾 NF 膜之積垢特性，發現主要造成薄膜積垢物為多醣類及蛋白質，造成這種親水性作用如分子偶極-偶極作用及有機物與薄膜產生氫氧鍵結。

Gray *et al.*(2008)研究利用MF薄膜過濾當地原水藉由反洗效率探討親水性薄膜與疏水性薄膜的操作效能，發現親水膜在操作上較疏水膜有優勢，且認為主要造成薄膜積垢物質為中性親水性有機物，其積垢物質在220 nm也明顯的吸收度，此吸收度的有機物為類蛋白質之有機物。就親疏水性有機物對薄膜積垢之影響，利用FTIR分析發現在薄膜表面形成膠體 (gel)或濾餅形成之有機物為親水性有機物，而吸附於薄膜孔洞內為疏水性有機物<sup>(Gray *et al.*, 2007)</sup>，同樣Pontié *et al.*(2007)也發現HPOA (hydrophobic acids)較容易停留於薄膜孔洞中，相對於TPIA (hydrophilic acids)比較容易吸附於薄膜表面；此情形之主要原因與有機物結構大小及特性對薄膜之影響相關。

Zularisam *et al.*(2007) 利用PSF薄膜過濾原水含較高的親水性有



機物有較快的下降通量但並沒有很有效的去除有機物，其主要機制為孔洞吸附低分子量，分子為脂肪族直鏈狀帶中性或鹼性之親水性物質，小分子且帶電量小，較易吸附造成積垢於薄膜上，在薄膜上造成不可逆積垢使通量減小；當過濾較高含量的疏水性有機物因有較高的帶電量及較大的分子量，芳香族結構有較小的通量下降速度，疏水性有機物與較疏水的 PSF 薄膜產生疏水性作用，使造成吸附使通量下降，最後濾餅堆積形成於薄膜表面，有效的去除有機物。另一說法，藉由界達電位分析可知：親水性有機物在天然水體大都帶中性或正電，因此在帶負電的 PSF 薄膜表面易有吸附及沉積的現象；疏水性有機物帶大都為帶負電荷的官能基與薄膜產生電荷排斥，因其間的電性排斥作用抵銷掉其間之疏水性作用，故帶親水性有機物較疏水性有機物易積垢。

不論任何種類的薄膜進行過濾處理，造成薄膜不可逆積垢的有機物成分通常較偏親水性物質，通常含有多醣類 (polysaccharides)、脂肪族成分及蛋白質等。(Kimura *et al.*, 2006; Zularisam *et al.*, 2006) 而這些造成不可逆回復似多醣類物質之來源通常是微生物活動所產生之物質，很難經由混凝或一般吸附作用等預處理去除。(Gray *et al.*, 2007)

### 2.1.2 有機物質及無機物質之積垢物對薄膜之影響

薄膜積垢可分為兩種，一為可利用物理清洗去除的可逆積垢 (reversibility)；另一種為需要利用化學藥劑以減小積垢，為不可逆積垢 (irreversibility)，由於原水組分複雜，主要造成不可逆積垢之物質為溶解性有機物，而原水中的無機物質會使有機物積垢特性及積垢機制更為複雜，甚至使積垢情形更為嚴重。

Zularisam *et al.*(2006)指出無機物質會影響有機物質積垢行為，高表面積的無機顆粒，如高嶺土會使增加有機物吸附能力，進而影響積垢特性。在原水中添加 Ca，發現鈣離子減少腐質酸溶解度且因質子化減少官能基負電效應，使帶負電之薄膜與帶負電之官能基有架橋作用，鈣離子與腐植質官能基作用因此減少有機物之間的電斥力，形成較密實的積垢層。低離子強度下，腐植質分子量變大；在高離子強度下使電性中和，分子間變比較密實，因此，在高離子強度下添加鈣離子將會加快積垢速度。

Kimura *et al.* (2004) 利用 FTIR 及 EEM 化學分析造成不可逆積垢之有機物組分，指出多醣類為造成不可逆積垢主要物質，經由多種化學藥劑反洗測試及分析得知：在無機方面，錳及鐵的存在會使不可逆積垢更為嚴重，無機物質將使有機積垢的不可逆積垢情形更加劇。

Gwon *et al.*(2003)將原水利用 UF 膜進行預處理，再過濾 NF 及 RO 膜，對薄膜上積垢物質進行分析。在薄膜表面找到  $\text{Ca}^{2+}$  與其他無機物質鍵結，Si 與有機物質鍵結物，因 Si 和有機膠體物形成錯合物後與其他無機物如鐵，有較高的親和力。由 SEM 看出有機物質通常先吸附於薄膜表面，而後無機物質再吸附於有機物積垢層上，在表面呈現四角性結晶狀。

Khatib *et al.*(1997)找出有機物與無機物可逆回復之關係，利用 UF 膜過濾當地河川表面水發現薄膜表面產生類似膠體物，隨水溫越低使薄膜界達電位減少，減少排斥力容易讓積垢物沉積在薄膜上，薄膜表面易產生 Fe-OH 的帶鐵膠體物質；水溫高時使含鐵膠羽物帶更多負電，增加薄膜表面排斥力，產生可逆積垢物於薄膜上。利用 SEM-EDS 分析靠進薄膜之積垢物富含 Fe 和 Si，第二層覆蓋於其上主要物質為

Al 與 Si；另外利用 IR 及 NMR 找到含 Si 及 Al 似膠羽的可逆積垢之有機物，是主要造成薄膜積垢、通量降低的主要積垢物。

Fan *et al.*(2001)指出鈣離子與親水中性有機物上極性官能基結合成更大的錯合物或膠體物，使膠體有機物與Ca<sup>2+</sup>架橋，推測和過濾帶負電之薄膜與有機物帶鈣離子之錯合物之電性作用有關係。

Katsoufidou *et al.*(2008)利用褐藻酸鹽模擬水中多醣類，利用腐植質模擬水中有機物，加入不同鈣離子濃度以了解薄膜積垢機制。Ca<sup>2+</sup>與腐植質中的羧基形成鍵結又與鄰近的腐植質架橋形成網狀連結狀的積垢層；而Ca<sup>2+</sup>與褐藻酸鹽則形成似膠狀物本身有強大的支撐結構，因此褐藻酸鹽較腐植質有較強的吸附作用力於薄膜上。

Yamamura *et al.*(2007)利用 UF 及 MF 薄膜分別過濾原水及原水加Ca<sup>2+</sup>，以探討鈣離子在薄膜上造成不可逆積垢的影響及有機物成分與鈣離子結合造成薄膜積垢特性。Ca<sup>2+</sup>易促進小分子疏水性物質，如腐植質聚集堵住薄膜孔洞，加入Ca<sup>2+</sup>與疏水性物質結合因電性中合作用使有機物聚集以後使分子量分布偏向大，鈣離子與羧基結合在薄膜間扮演著橋梁的作用，使通量快速下降，造成不可逆積垢。整體來說，鈣離子會因與 NOM 產生鍵結使薄膜積垢嚴重，並且減少腐植質、黃酸及蛋白質的帶電量,增加積垢物堆積於薄膜表面上；但 Lee *et al.*(2006)發現添加鈣離子後，並未很明顯的影響通量下降情形，但發現若鈣離子直接添加於蛋白質及多醣類的混合液中較分別各自添加鈣離子於蛋白質和多醣類中更容易使積垢嚴重。因此可知原水特性在影響薄膜積垢趨勢過程中扮演重要的角色。

## 2.2 薄膜特性影響薄膜處理

薄膜的孔徑大小、帶電性、親疏水性質及表面結構等特性影響薄膜積垢機制、積垢物特性及薄膜截留率等。

就薄膜物理特性區分，首先可依孔徑及操作壓力範圍了解薄膜過濾機制。依孔徑可區分為四種薄膜：微過濾濃縮膜 (microfiltration membrane, MF, 孔徑介於 0.1  $\mu\text{m}$  至 10  $\mu\text{m}$ )、超過濾濃縮膜 (ultrafiltration membrane, UF, 孔徑介於 1K Da 至 500K Da)、極微過濾 (nanofiltration membrane, NF)、逆滲透膜 (reverse osmosis membrane, RO, 僅水分子大小之分子可通過), MF 及 UF 薄膜以篩除為主要過濾機制去除較大分子、膠體及懸浮固體物，其原理類似傳統過濾程序；NF 薄膜主要以電性排除機制去除部分有機化合物及部分可溶解鹽類，Thanuttamavong *et al.*(2002)發現 NF 薄膜去除有機物之機制為利用薄膜的孔洞大小進行篩選，而無機物質利用薄膜電荷效應去除，RO 薄膜則利用擴散機制截留水分子以外之離子物質。

就薄膜材質探討，使用差不多孔徑大小的薄膜進行過濾，疏水性薄膜通常較親水性薄膜較因吸附作用而積垢進而影響處理效率。Zularisam *et al.*(2006)指出若薄膜表面帶正電將有較大的趨勢吸附帶負電官能基之有機物造成薄膜積垢，通常 PS 薄膜及 PES 呈現比較疏水性。薄膜表面帶負電荷過濾帶負電之液體將會減少薄膜積垢現象發生。延伸出在薄膜使用上，利用化學方法在薄膜表面覆蓋帶負電荷物質，對薄膜進行適當的表面改質，即可減少帶負電荷之有機物質吸附。

Fan *et al.*(2001)經實驗證實疏水性薄膜下降通量較親水薄膜來的快，其中也與進流水的分子大小及組分特性相關。Gray *et al.*(2008)

研究指出藉由反洗後的效率可知親水性薄膜較疏水薄膜好，混凝前處理過後的進流水，將會使親水性薄膜的反洗效率更好；但對疏水性薄膜卻沒有很大的影響，再過濾前進行混凝主要目的為減少造成類似膠狀物於薄膜上，此膠狀物在 220 nm 波長有明顯的吸收度，推測為類蛋白等親水性有機物。Yamamura *et al.*(2007)利用不同材質薄膜探討鈣離子與疏水酸有機物對薄膜積垢機制之影響，比較不同材質薄膜經定期反洗後的通量曲線，發現 PAN 製之薄膜具有較小的不可逆積垢問題，即 PAN 薄膜較其他薄膜可防止不可逆積垢問題產生；且 Kimura *et al.*(2006)研究多種材質的薄膜過濾原水後經反洗，觀察其不可逆積垢情形，發現 PAN 薄膜與其他薄膜相較下，不可逆積垢情形比較不明顯。Zularisam *et al.*(2006)指出有機物質與薄膜間的疏水作用會抵抗有機物在薄膜上的電性排斥力，經吸附有機物後的薄膜將會改變原始薄膜特性，如親疏水性及薄膜帶電性。這也就是說，不同的進流水特性會使薄膜在過濾後期特性多變，因此需謹慎挑選適合的薄膜以減少水利阻抗及使薄膜具高再生性。

依期待水質處理後之效率及用途，在進行薄膜過濾前可依原水水質狀況及預期處理效果挑選適當的薄膜使用。

## 2.3 薄膜積垢型式

薄膜處理程序最讓人關注的問題就是薄膜積垢問題，積垢問題會使薄膜整體使用效率變低，後續的清洗問題將會帶來消耗能源、經濟效益變低及廢棄物處理等問題。

造成薄膜積垢的原因可能有濃度極化、顆粒沉澱於薄膜表面、沉澱現象、生物積垢和吸附。

根據積垢物種類可把積垢機制分為幾種：無機鹽類結垢 (scaling)、有機物積垢 (fouling)、膠體積垢、生物積垢、固體物積垢等。

根據積垢物在薄膜上的積垢方式通常被分作三種 (Katsoufidou *et al.*, 2008)：

1. 孔洞壓縮 (pore constriction)：物質與薄膜的化學親和力，使溶質吸附在薄膜表面和薄膜孔洞內。
2. 孔洞阻塞 (pore blockage)：溶質或較小的固體顆粒將薄膜孔隙縮小或結垢阻塞。
3. 濾餅形成 (cake formation)：在高濃度情況下，因溶液中分子間的親和力聚集或薄膜材料催化形成比薄膜孔洞大的顆粒，直接阻擋在薄膜表面。

Zularisam *et al.*(2006)指出濾餅的形成是因電性作用，積垢程度和溶質與薄膜表面的回流傳輸狀況(慣性力與剪應力)相關，而通量與質傳系數為主要控制通量下降的主要參數；傳輸過程中的對流與擴散為主要造成通量下降的操控因素,而不是有機物與薄膜間的吸附及電性作用造成。

孔洞內吸附作用會快速造成不可逆積垢現象在薄膜表面上，同時

孔洞阻塞及濾餅形成機制同時發生。添加低濃度  $\text{Ca}^{2+}$  腐植質會造成孔洞阻塞，隨著  $\text{Ca}^{2+}$  濃度越高漸漸聚集形成阻抗較小的濾餅。

Thanuttamavong (2002)指出小分子量有機物，經長時間薄膜過濾處理，容易慢慢堵在薄膜孔洞，縮小孔徑進而產生積垢層。

Costa *et al.*(2006)指出在過濾初期，薄膜積垢機制主要是孔洞阻塞；後期漸漸由孔洞阻塞轉為濾餅形成於薄膜表面造成薄膜處理效率變差。積垢層在薄膜上的結構與當時操作的水利操作參數有關係，在操作過程中使用較高的壓力過濾將會導致積垢物比較緊實堆積在薄膜上形成濾餅，初期過濾液流量很快，導致膠狀有機物直接卡在薄膜孔洞的速度變快。



## 2.4 薄膜積垢之鑑定與分析

為了有效了解造成薄膜機垢物對整體過濾過程的影響，利用現行之表面分析技術進行薄膜表面積垢物偵測。常見的有掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electronic Microscopy, SEM)、傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)、核磁共振儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)、原子力學顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM)、化學分析影像能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、螢光光譜技術 (Excitation-Emission Matrix, EEM) 及分子大小排斥層析法 (Size Exclusion Chromatography, SEC)。

上述其中，傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)、螢光光譜技術(EEM)及分子大小排斥層析法(HPSEC)常被用來鑑定積垢物質之化學特性。(Her *et al.*, 2003 ;Kimura *et al.*, 2006) 原子力學顯微鏡(AFM)被用來了解溶液中積垢物質與乾淨薄膜間作用力之關係及積垢物與積垢物間作用力(Costa *et al.*, 2006)，常被應用在表面型態觀察及粗糙度等。

掃描式電子顯微鏡 (SEM-EDS)常被用來微觀分析積垢物在薄膜表面之形狀及組成。Kimura *et al.*(2004)直接利用 EEM 分析原水及薄膜上積垢物可以很明顯可得出有機物經薄膜過濾後有機物性質之轉變情形。近年有機物分析所使用之儀器彙整如表 2-1。



表 2-1 近年有機物分析使用儀器整理

Membrane type	Membrane polymer	Instrument	Refernce
UF	-	SEM-EDS,X-ray,NMR,EXAFS	Khatib <i>et al.</i> (1997)
UF,NF	Polyamide (PA)	FTIR	Choet <i>et al.</i> (1998)
-	-	EEM	Baker <i>et al.</i> (2001)
MF	Polypropylene (PP)	FTIR	Howe <i>et al.</i> (2002)
NF,UF	-	HPSEC,FTIR	Jarusutthirak <i>et al.</i> (2002)
-	-	EEM,FTIR,NMR	Chen <i>et al.</i> (2003)
NF,RO	-	SEM	Gwon <i>et al.</i> (2003)
-	-	HPSEC, EEM	Her <i>et al.</i> (2003)
UF	Polysulfone (PS)	EEM,FTIR	Kimura <i>et al.</i> (2004)
UF	Various	AFM,TEM	Costa <i>et al.</i> (2006)
MF,UF	Polyacrylonitrile (PAN)	EEM	Kimura <i>et al.</i> (2006)
	Polyethylene (PE)		
	Polyvinylidene fluoride (PVDF)		
	Polyethersulfone (PES)		
MF,UF	Polyvinylidene fluoride (PVDF)	EEM,FTIR,SEC,AFM,SEM	Lee <i>et al.</i> (2006)
	Polyethersulfone (PES)		
	Regenerated cellulose		
	Mixed cellulose ester		

MF,UF,NF	Polyvinylidene fluoride (PVDF) Polysulfone (PS)	ESCA,SEM,AFM,GC-MS,HPSEC	Pontié <i>et al.</i> (2007)
MF,UF	Polyacrylonitrile (PAN) Polyethylene (PE) Polyvinylidene fluoride (PVDF) Polyethersulfone (PES)	EEM,HPSEC	Yamamura <i>et al.</i> (2007)
UF	Polysulfone (PSF)	SEM,FTIR	Zularisam <i>et al.</i> (2007)
MF	Polypropylene (PP) Polyvinylidene fluoride (PVDF)	HPSEC	Gray <i>et al.</i> (2008)
UF	Polyethersulfone (PES)	SEM	Katsoufidou <i>et al.</i> (2008)
UF	Polyethersulfone (PES)	FTIR	Kim and Dempsey (2008)
-	-	EEM,SEC	Nam and Amy, (2008)

### 2.4.1 螢光分析

多種螢光技術被利用在溶解態有機物分析上<sup>(Chen *et al.*, 2003)</sup>，這些技術包括：(1)單激發光掃描之放射光譜分析，(2)激發光與放射光同步等波長掃描，(3)激發-放射矩陣 (excitation-emission matrix, EEM)。

三維螢光激發-散射光譜(3-D fluorescence excitation-emission

matrix, EEM)具有分析樣品量少、簡單且靈敏等優點，分析結果可得到化學特性物質(產生螢光反應物)及分布情形(螢光強度)，故被用來做水樣即時監測及分析。Baker *et al.*(2001)利用 EEM 線上即時監測污水作業處理效果，進行例行分析及研究，Kimura *et al.*(2004)利用 EEM 有效區分不同種類之有機物，比較出原水有機物即薄膜上積垢物成分之差異；因此 EEM 被認為是一個很好的分析方法。

其主要原理利用螢光性分子經特定波長之入射光激發後，其電子由基態(ground state)躍遷至激發態(excitation state)，在不穩定的情況下，很短時間內釋放出螢光(fluorescence)回到基態。所使用之入射光可在可見光到紫外光波長(190~1100 nm)；放射光能量較入射光小且波長較長，通常在可見光波段。有許多因素會影響螢光特性的量測，如在不同介質、儀器設備、酸鹼度、離子強度、溫度、溶劑的影響等，因此在量測前須將樣品條件控制在相同背景下。

從純水螢光圖譜(圖 2-1)來看，可發現兩條散射曲線。因為入射光至介質，大部分光子產生彈性散射(elastic scattering)，同樣的入射光子所產生的頻率與能量相似，此時產生散射光為 Rayleigh 散射，又放射光波長會大於入射光波長，小於 Rayleigh 散射波長在光譜上不會有螢光放射；另一部分光子產生非彈性散射(inelastic scattering)為 Raman 散射，為部分入射光因溶劑分子能量變化所造成的偏移。為減少溶劑經螢光散射產生的水波干擾，可經由程式將樣品光譜和空白溶劑所產生之螢光圖譜相互扣除，以減少 Rayleigh 散射對其他螢光訊號之影響。

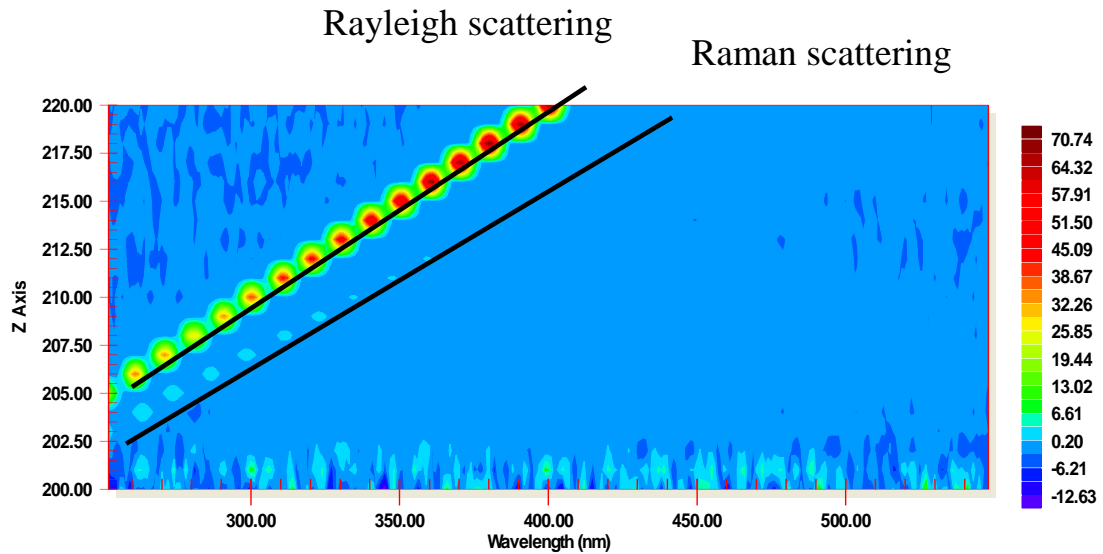


圖 2-1 純水 EEM 圖譜

螢光掃描分析原水在不同的波段有不同的強度，如疏水酸物質含有多種的芳香族碳，不同的芳香族組分會有不同的螢光圖譜；且分子對輻射有強烈的吸受度為螢光產生的必要條件，通常以芳香族 (aromatic)、共軛性 (conjugated) 及雜環性 (heterocyclic) 較具有螢光特性。

Chen *et al.* (2003) 利用文獻報導及操作定義出螢光波峰位置，把 EEM 圖譜 (圖 2-2) 分為五區，芳香族蛋白質 I (Aromatic Protein I, Ex/Em=200-250/280-330)、芳香族蛋白質 II (Aromatic Protein II, Ex/Em=200-250/330-380)、類微生物副產物 (Soluble microbial by-product-like, Ex/Em=250-/280-380)、類黃酸 (Fulvic acid-like, Ex/Em=200-250/380-550) 及類腐質酸 (Humic acid-like, Ex/Em=250-400/380-550)，其螢光波峰所對應的位置會因不同季節或路棲、海洋而有所不同，依照螢光圖譜 (圖 2-3) 上所對應的位置可快速區分天然水體裡的有機物。

以螢光區域積分 (Fluorescence regional integration, FRI) <sup>(Chen *et*</sup>

al.,2003), 公式如下, 預測圖譜物質含量, FRI 技術應用在 EEM 上可被用來即時監測溶解性物質 (DOM) 成分隨水流路徑變化之情形, 但螢光光譜技術大都應用在有機物定性, 在定量部分很少被利用。

$$\Phi_i = \int_{\lambda_{ex}} \int_{\lambda_{em}} I(\lambda_{ex} \lambda_{em}) d\lambda_{ex} d\lambda_{em} ;$$

$\Phi_i$  表圖譜上特定區域下之強度,

$\lambda_{ex}$  表特定區域下之激發光波長,

$\lambda_{em}$  表特定區域下之散射光波長。

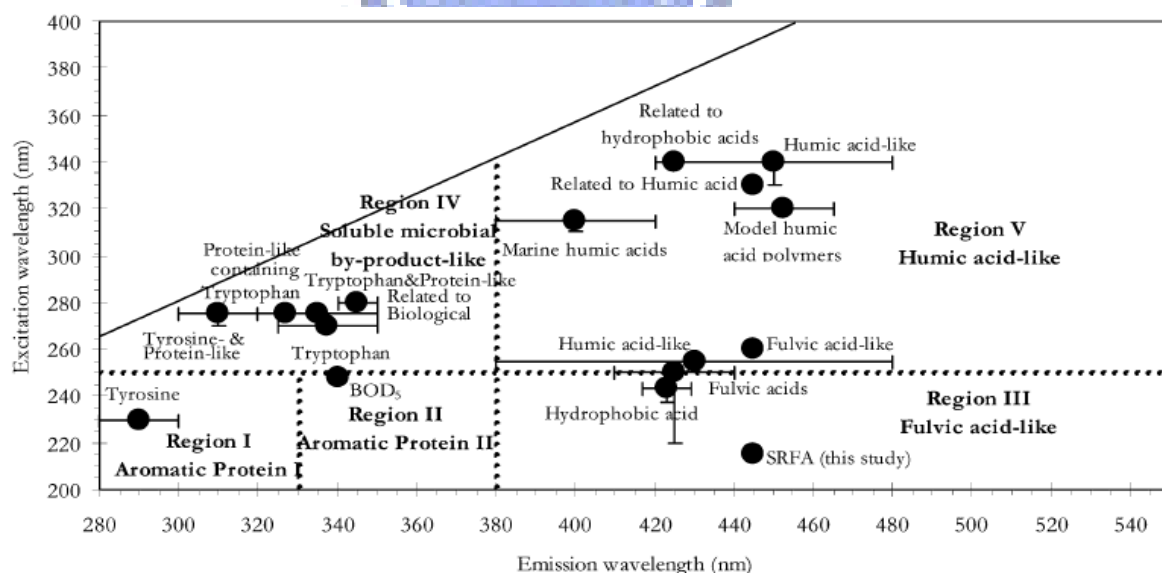


圖 2-2 不同螢光物質在 EEM 圖譜上所在之區域 (Chen *et al.*, 2003)

Her *et al.* (2003) 利用螢光光譜技術 (EEM) 找到特定波長之有機物, 配合分子大小排斥層析法 (HPSEC) 以更了解水中溶解性有機物質分子量大小與化學特性之關係。再利用 DOC 線上監測及 HPSEC 的紫外光吸收度間接得到 SUVA (specific ultraviolet absorbance) 值, 可推測在該分子量下之芳香族多寡之關係。

## 2.4.2 傅立葉紅外線光譜儀(FTIR)分析

FTIR 圖譜可很有效的指出積垢物上的羧基、氫氧基、酚等特性官能基，雖然這些官能基為天然水體中常見的官能基，也可以藉由 FTIR 看出無機物質與有機物質在薄膜上積垢關係。(Howe *et al.*, 2002) 超過 90% 的 DOM 含有在中性環境下被離子化之羧酸，因此 DOM 在天然水體通常帶負電，進而影響 DOM 的溶解度及積垢於薄膜表面的情形。且 FTIR 僅能穿透表面幾微米，所以只能分析 EfOM 在薄膜表面的官能基，不能分析到薄膜表面甚至孔洞狀況。(Kim and Dempsey, 2008)

樣品吸收紅外線，官能基吸收特定波長，依分子振動特性可劃分出 (1)特性頻率區 ( $4000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ )，在此區可顯現出分子的部分特性官能基的吸收頻率，進而推斷出可能的分子結構，以及 (2)指紋區 ( $1300 \text{ cm}^{-1}$  以下)，藉此區可找出分子結構的細微差異。但可能會因官能基鄰近原子使能量強度或位置改變，此情況下的吸收光譜為一特別指紋圖譜的樣品。如某些官能基在圖譜上產生快速吸附能帶 (sharp absorption bands)或分析天然水體中官能基產生重疊能帶 (broad overlapping bands)的情形，將會使分析圖譜的工作更為困難。

在天然水體中有幾個常見的波段代表不一樣的官能基，包括  $3000 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  (氫氧根)、 $2900 \text{ cm}^{-1}$  (脂肪碳)、 $1725 \text{ cm}^{-1}$  (羧酸根)、 $1660 \text{ cm}^{-1}$  (羰基或 amide I)、 $1550 \text{ cm}^{-1}$  (amide II)及  $1400 \text{ cm}^{-1}$  (碳酸根)等。常見在  $1000 \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$  有很強的吸收度，至少有兩個以上的官能基，但也有可能只有矽酸鹽或多醣類所造成的吸收度。在  $1034 \text{ cm}^{-1}$  吸收度可能是因 C-O 及 Si-O 鍵結，也有可能是醇類、醚類、多醣類或矽酸鹽類； $3696$  及  $3620 \text{ cm}^{-1}$  可能是鋁矽酸(高嶺土)所造成的吸收度。

Zularisam *et al.* (2007)指出疏水性物質中具有較高的帶電量官能基有三種：羧基 (carboxylic acids)、羰基 (methoxyl carbonyls)及酚 (phenolic alcohols)，與帶負電的薄膜產生電性排斥，故和親水的水源相比，有較高的有機物拒絕率和較小的通量下降；在過濾原水後的薄膜進行FTIR分析可得知親水性物質如多醣類、脂肪族及蛋白質為主要覆蓋在薄膜表面上的物質。



## 第三章 研究方法與實驗材料

### 3.1 研究架構與方法

本研究之目的為探討寶山給水廠中有機物質與無機物質在薄膜上的作用對薄膜過濾效率之影響。首先進行 UF 薄膜過濾不同時程，將不同過濾時程之薄膜，再針對該時程之薄膜及收集之過濾液及進流水分別針對有機性物質及無機物質分析比對積垢物變化情形。

此次實驗主要探討寶山給水廠原水對薄膜積垢之影響，故採用寶山給水廠之原水進行平板模組測試，實驗室以掃流式(cross flow)模組進行，實驗過程中，每日定期採樣取進流水、過濾液及濃縮水分別進行基本水質分析。實驗時程分別訂為 25、50、75、100 及 200 小時，收集並分析該時程所之進流水、過濾液及濃縮液之基本水質，該時程過濾完之薄膜攤平乾燥，待薄膜表面機垢物分析。在積垢物觀察部份，利用 SEM、FTIR、ICP-MS 及 EEM 分析薄膜積垢物在表面變化情形及表面積垢物特性之鑑定。

本實驗架構如下圖(圖 3-1)，接下來對各研究內容所使用之實驗裝置、實驗材料及分析方法詳述於後。



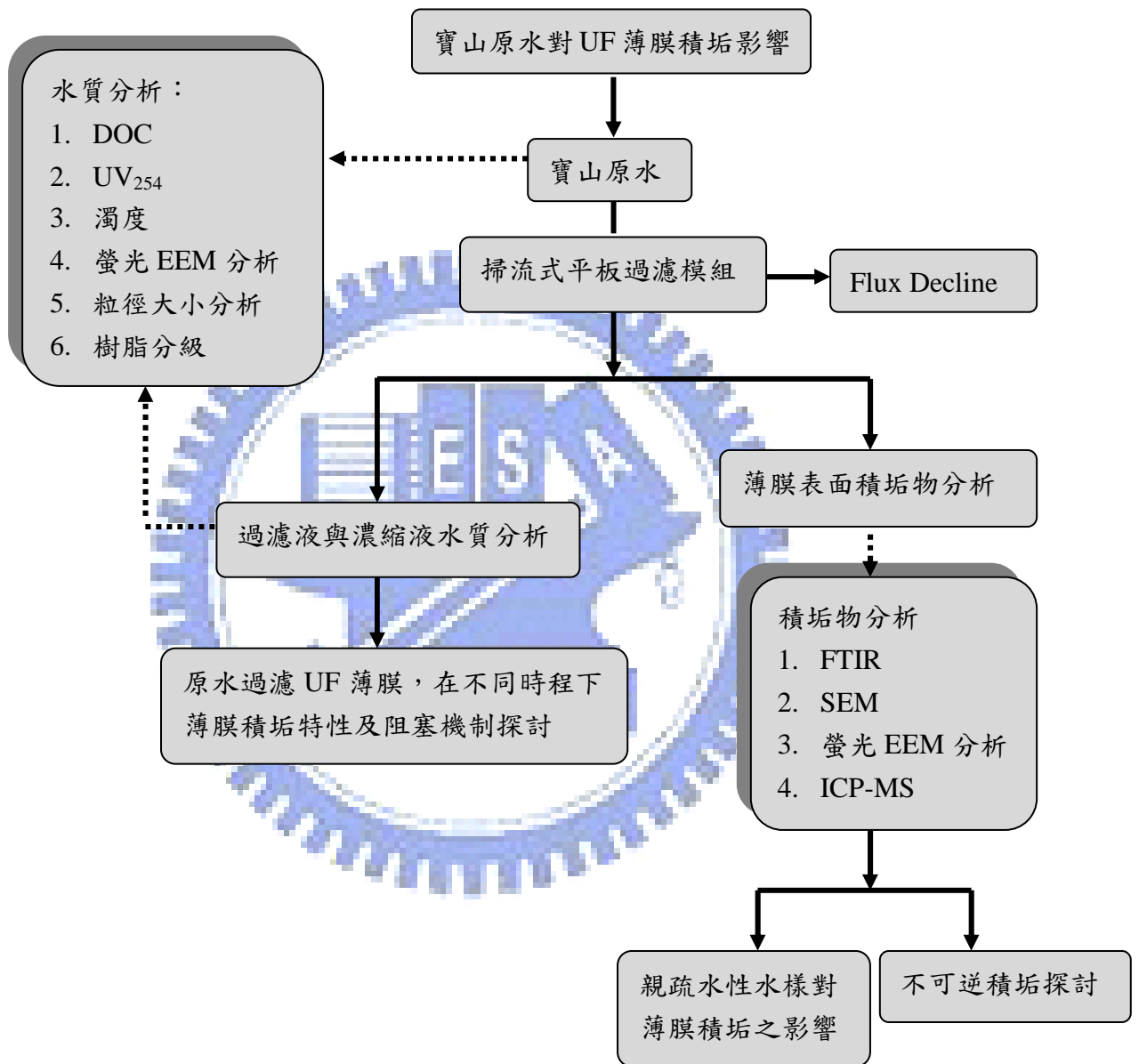


圖 3-1 實驗架構

研究方法如下

### 1. 薄膜特性資料建立

以不同材質的 UF 薄膜，分別利用寶山給水廠原水進行平板模組實驗，瞭解薄膜初始通量，觀察薄膜滲透液隨時間變化情形，最後以 SEM、FTIR 對薄膜表面進行微觀觀測，了解薄膜實際孔洞結構及薄膜材料性質。

### 2. 實場水質特性探討

針對竹東寶山給水場進行隨機採樣及分析，分析有機性物質及無機物質在水樣中的含量及其特性，藉由此水質分析結果，評估薄膜積垢情形及其背景參考。

### 3. 薄膜積垢成份及機制探討

寶山水場未經處理之原水作為平板膜組之進流水，觀察滲透液隨時間變化情形，分析 UF 薄膜過濾前後的水質變化以做為推測薄膜積垢物特性的背景資訊，藉由分析不同過濾時程之薄膜了解積垢於薄膜表面物質變化。特別在膜表面有機性物質與無機物質之交互作用，藉由 SEM-EDS 觀察薄膜表面，了解薄膜表面積垢情形及吸附積垢物表面之無機元素；利用 FTIR 分析造成膜表面積垢物質之官能基特性。在無機物質之定性上則利用 ICP-MS，使用 EEM 進行有機物質之定性分析。

## 3.2 實驗材料與設備

### 3.2.1 原水特性

寶山淨水場為台灣省自來水公司第三區管理處寶山給水場，在民國七十五年完成第一期設備供水設備處理量 6 萬 CMD，後在民國九十一年完成第二期設計處理量有 5 萬 CMD，供水區域包括科學園區一、二期廠房工業用水，關東橋、新竹地區等一般用戶約 15,000 戶民生用水；在民國九十八年三月三期擴建完成，由寶二水庫供應可達設計處理量 45 萬 CMD。原水來自寶山水庫及寶二水庫，寶山水庫位於新竹縣寶山鄉山湖村境內，集水區面積約 3.20 平方公里，總蓄水量 5,470,000 立方公尺，水庫水源主要來自頭前溪上游之上坪溪、由上坪攔河堰引水，經水利會之竹東圳輸入水庫。

本次實驗採用寶山淨水廠未經處理之原水進行平板模組測試，給水廠為供應科學園區用水及附近地區民生用水，原水會因寶一水庫及寶二水庫水質穩定狀況程度進行調度，下圖(圖 3-2)為實驗期間水量調度狀況。

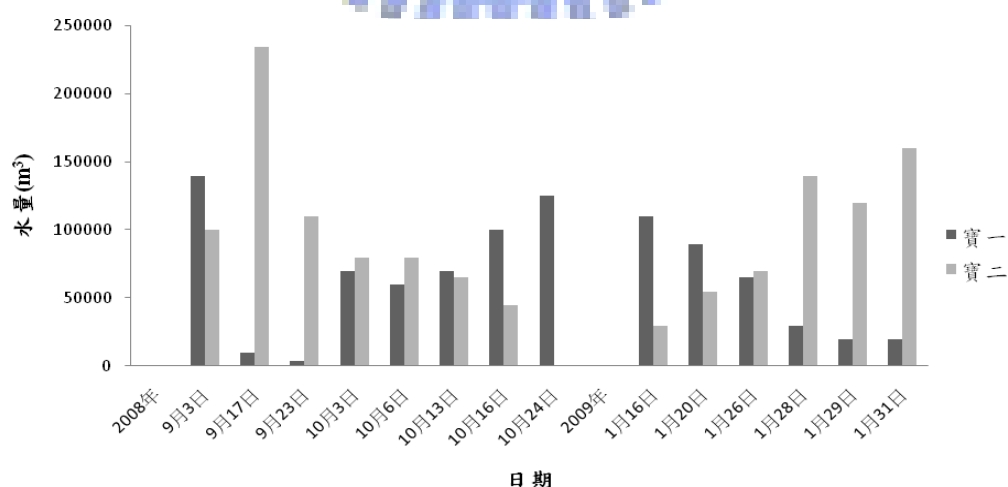


圖 3-2 實場原水水庫調度

### 3.2.2 薄膜材料與膜組

本研究所使用的薄膜為平板膜，薄膜膜組由 GE Osmonics SEPA CFII (USA)所生產，薄膜材料為聚砜膜 (polysulfone, PSF)及聚偏氟乙烯 (polyvinylidene difluoride, PVDF)，實驗用之薄膜基本特性列於下表，由 GE Osmonics SEPA CFII 製造。薄膜在使用前會先以甲醇浸泡兩小時以去除薄膜在製作過程中表面所殘留之化學物質，接著以去離子水沖洗要薄膜表面殘留之甲醇，而後再將薄膜浸泡在去離子水中兩小時以上，取出薄膜後進行清水通量測試以確保薄膜初始通量統一，表 3-1 為實驗用之薄膜基本特性。

圖 3-3 為本次實驗進行平板測試之主要設備，原水進流至平板測試模組前將先經過 5  $\mu\text{m}$  及 1  $\mu\text{m}$  濾芯預處理，去除較大的顆粒，再利用加壓幫浦連續進流至平板測試模組中，經薄膜過濾後所產生過濾液 (permeate)及濃縮液(concentration)分別收集。進流水水量維持在每分鐘 0.8 公升，透膜壓力固定在 2 bar，過濾液之收集以電子天平即時監測，整套模組的控制與電腦連線擷取實驗數據。圖 3-4 為平板模組測試裝置在寶山水廠之全景照，圖 3-5 為薄膜平板測試膜組近照。

表 3-1 實驗薄膜基本性質

Class	Polymer	Rej-Size (Da)	pH range (25°C)	Effective area (cm <sup>2</sup> )
UF	PSF	30K	0.5-13	140
UF	PVDF	30K	1-11	140

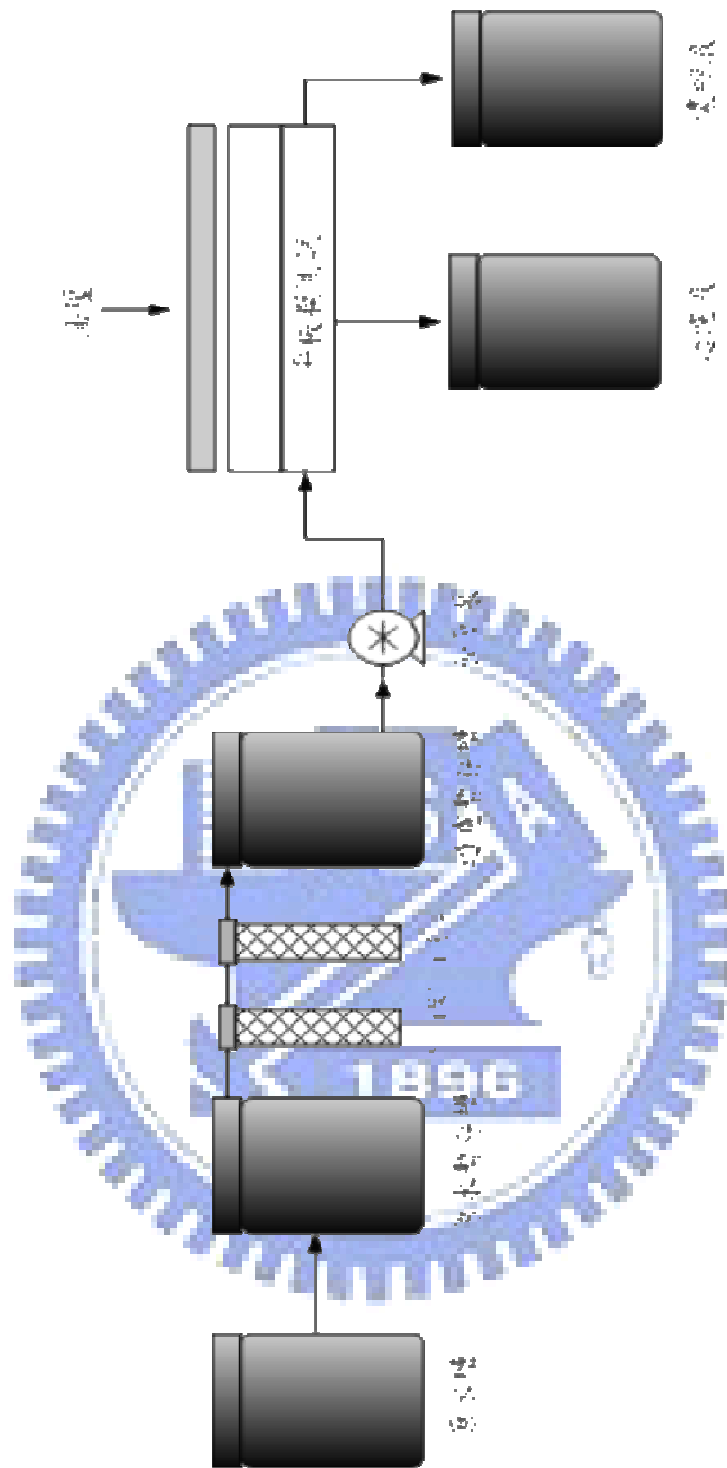


圖 3-3 實場膜組流程



圖 3-4 平板模組測試裝置全景

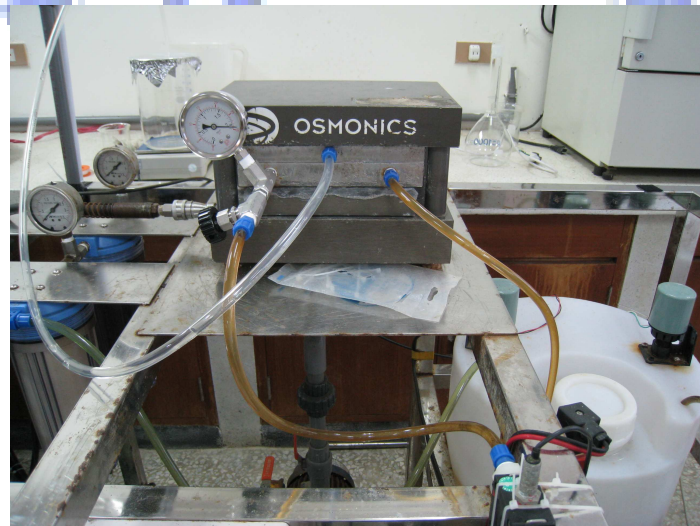


圖 3-5 薄膜平板測試膜組

### 3.2.3 實驗材料

(1) 0.45  $\mu\text{m}$  濾膜：用於過濾水樣，Nylon 材質，DDR04T2500，Cameo syringe filter

(2) 氫氧化鈉：調整 pH 用，Panreac，E.U.

(3) 正磷酸：溶解態有機物分級程序使用，Panreac，E.U.

(4) 氯化氫：調整 pH 用，島久藥品株式會社，Japan

(5) 非離子性樹脂 DAX-8：溶解態有機物分級程序使用，美國 SUPELCO 代理商，Supelite™ DAX-8

(6) 非離子性樹脂 XAD-4：溶解態有機物分級程序使用，雙進化學公司 (Acros Organics)，AMBERLITE™ XAD-4

(7) 甲醇：Merck，Germany

(8) 氯化鈉：調整水樣離子強度之用，Merck，99%



### 3.3 水質分析儀器及方法

#### 3.3.1 總有機碳分析

總有機碳(total organic carbon, TOC)常被用來做為有機物評估指標，因其為綜合性評估，可做為 NOMs 濃度高低參考值。本次實驗採用 SIEVERS TOC M800 儀器分析，儀器主要原理為利用氧化劑及酸劑將有機物氧化成二氧化碳，利用該公司研發利用薄膜方法偵測二氧化碳含量(Membrane Conductometric Detection / Selective Conductometric)，此方法可避免離子干擾使分析準確度提高許多。在使用前需先進行歸零校正(TC zero offset)、配製 KHP (anhydrous potassium hydrogen phthalate)標準液進行 TC 校正及配製  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  標準液校正 IC 常數。

其分析流程大致如下：

1. 將氧化劑及酸劑安裝製 TOC 分析儀器中。
2. 依水樣濃度調整氧化劑及酸劑的流量。
3. 管線經去離子水沖洗及定期讓氧化劑與酸劑沖洗管線以去除管線中的空氣，樣品進行分析前須先過濾  $0.45\mu\text{m}$  薄膜以避免有顆粒性物質阻塞管線。
4. 水樣放置棕色 TOC 瓶將鐵氟龍入水管伸至樣品水中分析，做四次 TOC 測定，並取後三次之平均值。



### 3.3.2 分光光度計

本實驗中使用分光光度計(HITACHI U3010 Spectrophotometer)，其波長設定在 254 nm，並以實驗室去離子水進行儀器零點校正。隨後取水樣放至石英比色管中，置入分光光度計儀器中進行分析所得之數據即為  $UV_{254}$ 。 $UV_{254}$  為水中有機物在波長 254 nm 之吸光度，用來表示 C=C 的含量，其吸收值與有機物含量成一定比例，除上 DOC 即為 SUVA 值 (specific ultraviolet absorption)，被用來推測有機物中芳香族的含量。

水樣製備前處理須先經過 0.45  $\mu\text{m}$  濾薄過濾後方能進行實驗。

### 3.3.3 濁度計

為 HACH 公司所製，型號為 RATIO/XR，適用分析之濁度範圍為 0.2 ~ 2000 NTU。在使用前需利用濁度標準液進行校正即可分析樣品。

### 3.3.4 pH meter

為 HACH/U.S.A. 公司製造，型號為 51935-00。在使用前需使用 pH 校正液進行校正後即可分析樣品。

### 3.3.5 有機物親疏水性分析

樹脂分級法是利用有機物在不同樹脂上吸附特性不同並結合化學方法使有機物因親疏水性強弱的不同達到分離的目的。根據樹脂特性，DAX-8 吸附疏水性物質，XAD-4 吸附嗜水性物質 (transphilic matter)，親水性物質則通過這兩種樹脂均不被吸附。樹脂分級依據操

作程序不同或使用不同樹脂可有不同的操作流程。雖然樹脂分析 DOC 回復率不到 100% (Zularisam *et al.*, 2006)，但仍然可以藉由此操作手法了解有機物在原水中之親疏水性。

進行樹脂分級前最關鍵在於對所研究的對象統一實驗參數及對水樣樹脂體積比例( $W_r$ )的確定，須防止有機物在樹脂上發生吸附穿透現象，必須選取適當的樹脂量以滿足分析對象的需求，被樹脂吸附比例達到 50% 以上的有機物可被認為是疏水性有機物；如果穿透樹脂比例達到 50% 以上的有機物則被認為是親水性有機物。根據分析之有機物在樹脂上的吸附穿透曲線確定的  $W_r$  值為 35，即 1 mL 的樹脂可有效吸附 35 mL 的水樣。

本研究依 Chow *et al.* (2007) 所提出的溶解性有機物之化學分級方法及其流程(圖 3-6)進行分析。

第一步 原水過濾 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙後，不做 pH 調整直接通過 XAD-8 樹脂；

第二步 以 10 被床體積稀酸反沖或正淋洗，本次實驗利用 0.1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，能被回收者為疏水鹼 (hydrophobic bases, HoB)，不被沖洗的部分為疏水中性 (hydrophobic neutral fraction, HoN)；

第三步 過 DAX-8 的水樣酸化至 pH 2，再過一次 DAX-8 柱，此時被吸附部分為疏水酸 (hydrophobic acids, HoA)；

第四步 水樣立即過 XAD-4，被吸附的部分為弱疏水酸 (weakly hydrophobic acids, WHoA)，在任何柱上不吸附的部分稱為親水中性 (hydrophilic neutral fraction, HiN)。

測出各步驟過完樹脂後水樣之 TOC，利用質量平衡觀念得出各組

分所占之百分比。

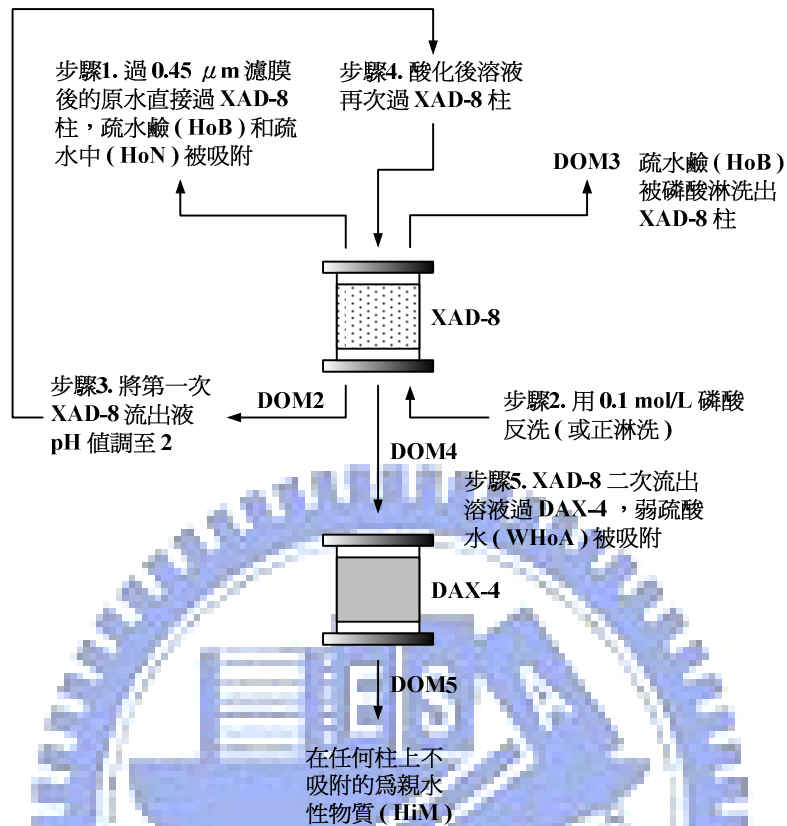


圖 3-6 樹脂分級流程示意

### 3.3.6 雷射奈米顆粒/界達電位及分子量量測儀

界達電位量測採用雷射奈米粒徑暨界面電位量測儀，為英國 Malvern 公司製造，型號為 Zetasizer Nano-ZS 之界達電位儀進行量測。此量測儀適合顆粒低濃度之水樣，界達電位所能分析之粒徑範圍為 3 nm~10  $\mu\text{m}$ 。

在量測前需以去離子水清洗樣品槽，樣品置入前避免氣泡產生影響量測。

### 3.4 薄膜與積垢物之分析方法

#### 3.4.1 薄膜親疏水性分析

為了解兩種薄膜親疏水特性，因此利用接觸角分析儀進行分析。液滴受固體表面作用力較強者（較親水性），液滴將平在固體表面，接觸角約為零度；相反地，若液滴落在固體表面作用力較弱者（較疏水性），其接觸角則可能到 90 度。接觸角的定義為液滴的接觸點切面與固體表面所產生的夾角，一般定義小於 90 度為親水性之表面，疏水性之表面為大於 90 度，圖 3-7 為親疏水示意圖。

實驗前需將薄膜乾燥，切取適當大小的薄膜黏貼平整於試片上，再利用注射器滴入去離子水至薄膜表面，由程式求取接觸角度。

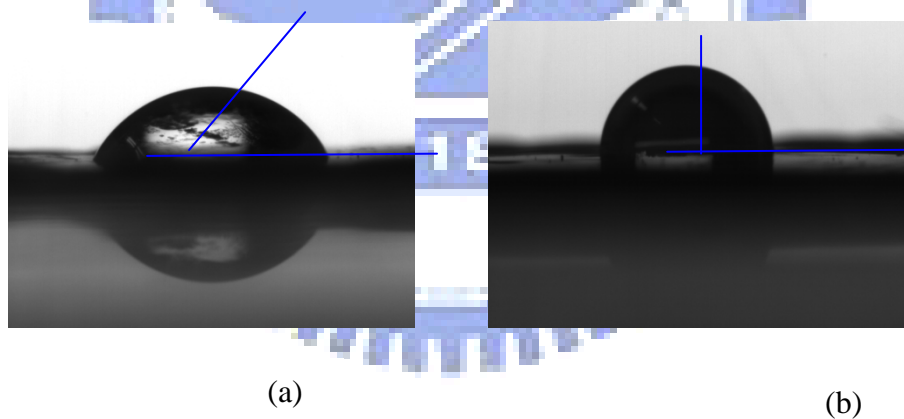


圖 3-7 親疏水性接觸角比較：(a) 親水 (b) 疏水

#### 3.4.2 傅立葉紅外線光譜儀分析

傅立葉紅外線光譜分析，為化學物種因吸收或發射紅外線輻射而在特定振動模式下產生振動及轉動能量的變化，藉由後來的紅外線分析得知分子振動與轉動之頻率，進而得到光譜。利用這項技術，化合

物特性鑑定及含量可被決定。依分子振動特性可劃分出 (1)特性頻率區( $4000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ )，在此區可顯現出分子的部分特性官能基的吸收頻率，進而推斷出可能的分子結構，以及 (2)指紋區( $1300 \text{ cm}^{-1}$  以下)，藉此區可找出分子結構的細微差異。

本次實驗所使用的 FTIR 的廠牌及型號為加拿大 Bomem，DA8.3;可分段量測  $10 \sim 15000 \text{ cm}^{-1}$  之吸收光譜，一般 IR 在  $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  之間。應用 FTIR 分析方法判別薄膜過濾過程薄膜上積垢物質之變化，因薄膜本身不易被紅外線所穿透故欲得固體表面之光譜圖，故使用單點式 ATR (attenuated total reflectance)，以 ZnSe 晶體最為空白背景，即利用一次全反射的調減全反射方法做單晶繞射得到圖譜，最後比對圖譜作為討論的依據。

### 3.4.3 掃描式電子顯微鏡分析

掃描式電子顯微鏡可提供高解析度、試片微區表面化學分析、試片製備簡易等優點，被廣泛使用在材料分析上。

掃描式電子顯微鏡 (scanning electronic microscopic, SEM) 主要工作原理是利用由電子槍經  $0.2\text{-}40\text{kV}$  電壓加速所產生之電子束，使經過電子光學系統，讓電子束集中照射於試片表面上，利用掃描線圈偏折電子束，使電子束在試片表面做二度空間的掃描，同時陰極射線管 (CRT) 也進行掃描。電子束在試片表面相互作用後激發出之訊號 (二次電子、反射電子、歐傑電子、特性 X 光等) 將被放大後送至陰極射線管，其亮度及對比根據陰極射線管所偵測到的電子訊號的強弱改變，顯示出試片表面之影像；同時也可利用能量散佈光譜儀 (EDS) 分析試片表面釋放出的特性 X 光，以了解試片表面的化學成分。

本實驗所使用 SEM 為日本 Hitachi 公司所製造，型號 S-4700，Type II。由於薄膜不具導電性，故在進行 SEM 分析前需鍍上兩分鐘的鍍金以做為導電層，進行掃描式電子顯微鏡分析觀測薄膜表面微觀型態，了解薄膜表面積垢物特性。

#### 3.4.4 感應耦合電漿質譜儀

本實驗利用感應耦合電漿質譜儀(inductively coupled plasma-mass spectrometer)半定量原水及薄膜表面積垢物上無機物成分。其廠牌及型號為美國 Perkin Elmer，SCIEX ELAN 5000。

#### 3.4.5 三維螢光激發-散射光譜

藉由 VARIAN 公司所生產的 Cary Eclipse 螢光光度計，測量水中溶解態有機物的螢光特性，根據圖譜所表現出的特徵螢光圖譜以分析及了解溶解態物質之組成。

樣品控制在 pH 7，抽取適量樣品置入石英比色槽中，實驗前須重覆以去離子水清洗比色槽，並以去離子水做為樣品偵測，確定無污染即可進行實驗。實驗以散射光光譜模式進行 EEM 掃描，激發/放射波長設定為 200-400 nm /250-550 nm，激發光波長以每 10 nm 間隔增加，激發光與散射光狹縫設為 5 nm，光電倍增管 (PMT)偵測電壓設定在 800 伏特，光源濾鏡自動調整後可有效減少 Rayleigh 及 Raman 散射對其他螢光訊號之干擾，數據以 3D-ASCII 格式儲存，再以 Perl 命令稿以移除由溶劑所造成的 Rayleigh 散射。

### 3-5 親疏水性對薄膜過濾試驗

#### 3.5.1 有機物親、疏水性分離

有許多方法可以從原水中分離出親疏水性有機物，包括 Sephadex gel-filtration、溶劑萃取法(solvent extraction)、離子吸附脫附法以及冷凍乾燥法(freeze-dried form)。(Leenheer, 1981) 其中，樹脂分級技術利用吸附原理的技術被廣泛應用，管柱中的樹脂吸附疏水性有機物質(hydrophobic)，親水性有機物隨著溶劑移動帶出管柱，故吸附於樹脂上之疏水性有機物需再用適當的有機脫附劑脫附。

本研究採用 DAX-8 疏水性樹脂進行水樣親疏水性分離，水樣過濾樹脂之前須先用 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙過濾以去除水中懸浮固體，避免樹脂孔洞阻塞而影響其吸附效率。依照標準樹脂裝柱程序，為避免樹脂在儲存過程中有乾燥情形，因此樹脂在裝柱前需先經過樹脂濕潤程序，而後方可進行管柱填充，完成後可利用樹脂進行分級試驗，下面列出其標準方法：

##### 一、樹脂濕潤程序 (resin wetting procedure)

1. 樹脂置於 500mL 燒杯中，加入足夠的甲醇覆蓋超過數之 1-2 inches。
2. 緩慢攪拌樹脂 15 分鐘以確保均勻混和。
3. 小心的倒出甲醇，而以去離子水代替甲醇，緩慢攪拌均勻 5-10 分鐘。

##### 二、填充管柱 (prepare of columns)

1. 在填充樹脂進管柱前，先於空管柱加入約 1 inch 的去離子水
2. 緩慢地將樹脂填入管柱內，當填柱完畢將多餘的水分由管柱底部

排除，且應避免液面降至樹脂頂端以下。

3. 由管柱底部接水管，由蠕動幫浦緩慢打入去離子水，維持樹脂懸浮於管柱，藉由水力重新排列樹脂顆粒及去除樹脂中多餘的氣泡，多餘的水由管柱上方排出。完成填充後，靜置樹脂，且應使去離子水覆蓋樹脂頂端 1 inch 以上。

### 三、操作方法

利用 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙過濾進流原水以去除較大顆粒，水樣過濾樹脂前需先酸化至 pH 2 左右，過濾 DAX-8 樹脂後，利用血清瓶收集未被 DAX-8 吸附之親水性水樣；而後利用氫氧化鈉溶液配製 pH12 溶液脫附 DAX-8 上之疏水性有機物，並利用血清瓶收集之。

本研究利用本次實驗膜組所使用之進流原水過濾疏水性樹脂 (DAX-8) 後，分別收集親疏水水樣後，利用急速冷凍乾燥法，即在  $-50^{\circ}\text{C}$  下真空濃縮成粉末後，將粉末配且調整固定水質參數後利用 stirred cell 測試以了解薄膜通過親疏水性有機物的阻塞狀況。經疏水性樹脂分離水樣後，離子強度因 pH 調整而有很大的變化，且對 UF 薄膜進行過濾，水樣離子強度會影響過濾液的出流速度<sup>(Zularisam *et al.*, 2006)</sup>，故在進行親疏水性有機物對薄膜積垢的影響前，需先調整水樣的 pH 值、導電度及 TOC 等水質參數予以固定，以方便針對有機物特性對薄膜積垢探討。

#### 3.5.2 薄膜過濾測試

本實驗方法利用 dead-end 過濾薄膜，實驗裝置示意圖如圖 3-8。利用氮氣加壓以利於水樣在固定壓力通過薄膜，過濾過程電腦即時監測並擷取數據以了解薄膜滲流率變化情形。此套膜組用來測試親、疏水性有機物對薄膜滲流率變化情形及測試不可逆積垢經脫附後之清水



通量回復狀況。

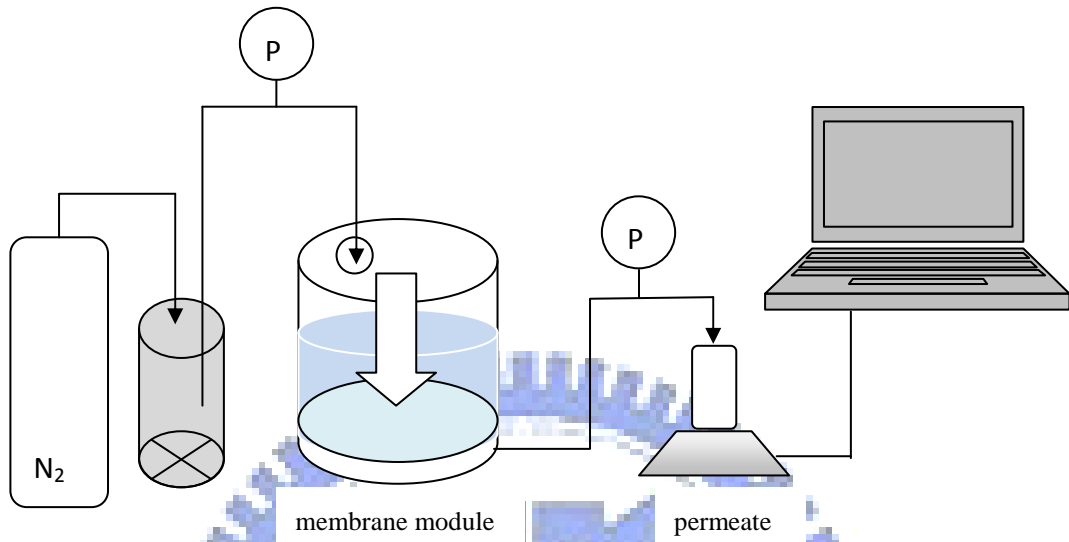


圖 3-8 薄膜過濾測試膜組

## 第四章 結果與討論

### 4.1 實廠原水對薄膜過濾之影響

本次研究採用的進流水為寶山給水廠未經任何處理之原水，為比較兩種薄膜過濾情形及積垢物特性，分別使用了孔徑大小均為 30K Da 的聚砜膜(polysulfone, PSF)及聚偏氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)。在進行薄膜平板模組測試前，原水先經由 5 $\mu$ m 及 1 $\mu$ m 濾芯預處理，以去除較大的顆粒；進行過濾時，進流水水量維持在每分鐘 0.8 公升，透膜壓力(transmembrane pressure)固定在 2 bar，過濾液之收集以電子天平即時監測由電腦擷取數據。

圖 4-1 為兩種薄膜分別過濾 200 小時的通量下降情形；PS 膜初始通量為 16.6 L/m<sup>2</sup>·h，PVDF 膜初始通量為 28.2 L/m<sup>2</sup>·h，由通量曲線可看出 PVDF 膜在同樣時間的下降通量較 PS 膜來的大，且在過濾前一個小時的下降通量 PVDF 膜也較 PS 膜大，但兩種膜在過濾 25 小時後通量變化漸趨平緩，50 小時過濾後，PVDF 膜滲流率剩 20%；同樣時間，PS 膜還有約 40%的滲流率，在 50 小時過濾至 200 小時過濾時程並無較明顯的通量下降情形。兩種薄膜分別利用接觸角 (contact angle)試驗判別乾淨薄膜表面的親疏水性，PS 膜為 74°，PVDF 膜為 94°；初步推測因 PVDF 膜較為疏水且薄膜表面結構及化學性質，如官能基特性不同，故較 PS 膜容易造成積垢且通量下降嚴重，其中也與進流水的分子大小及組分特性相關。(Fan *et al.*, 2001; Gray *et al.*, 2008)

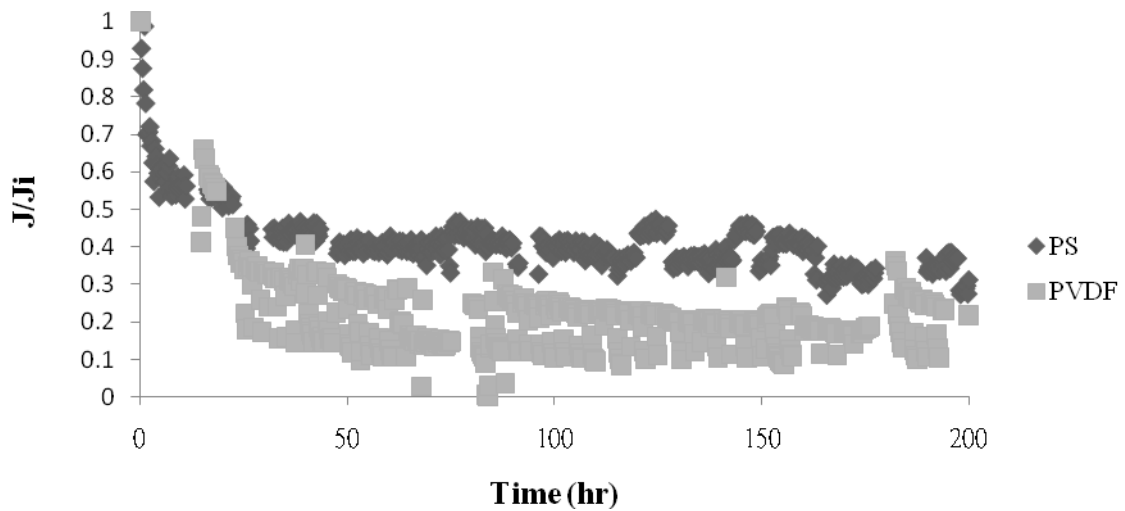


圖 4-1 PS 膜及 PVDF 膜實場過濾滲流率變化

#### 4.1.1 DOC 去除率

經薄膜過濾後的水質處理效率方面，薄膜過濾在不同時程下，觀察 UF 薄膜對有機物去除效率探討，分別針對 DOC 去除率、 $UV_{254}$  去除率(芳香族去除效率)及濁度去除效果討論。

圖 4-2 為 PS 膜與 PVDF 膜隨時間過濾 DOC 截留率變化情形，無論在任何過濾時程下 PS 膜比 PVDF 膜有較佳的 DOC 去除率。在 50 小時以後所分析得到 DOC 去除率較 25 小時的去除效果大很多，觀察通量曲線可以發現無論是 PS 膜或是 PVDF 薄膜在 25 小時後的下降通量急速下降，隨著通量下降可以知道其積垢情形越來越嚴重，由於薄膜的阻塞使得大量有機物累積於薄膜表面上，使得孔洞減小，其去除效率反而因薄膜積垢而上升。尤其在 200 小時的去除效率比 100 小時前高，PS 膜由 31% 到 55%，PVDF 膜去除效率由 28% 到 41%，期間薄膜積垢由孔洞阻塞轉為薄膜表面濾餅形成，增加薄膜對 DOC 的去除效率。

PVDF 膜下降通量較 PS 膜大，雖然 PS 膜與 PVDF 膜均為疏水膜，由

接觸角試驗可知PVDF膜又較PS膜疏水，且其本身薄膜表面物理型態及孔洞結構不同，推論是原水中含較多類親水性有機物與薄膜電性中和，使積垢物易阻塞孔洞使通量下降較快且積垢情形較為嚴重，且疏水酸有機物與帶較負電薄膜產生電荷作用力，使疏水性水源過薄膜有較低的通量下降及高DOC 去除率。但卻在DOC去除效果卻未較PS膜佳，其原因為PVDF膜與PS膜本身組成官能基不同，吸附原水中不同特性的有機物能力也不盡相同。

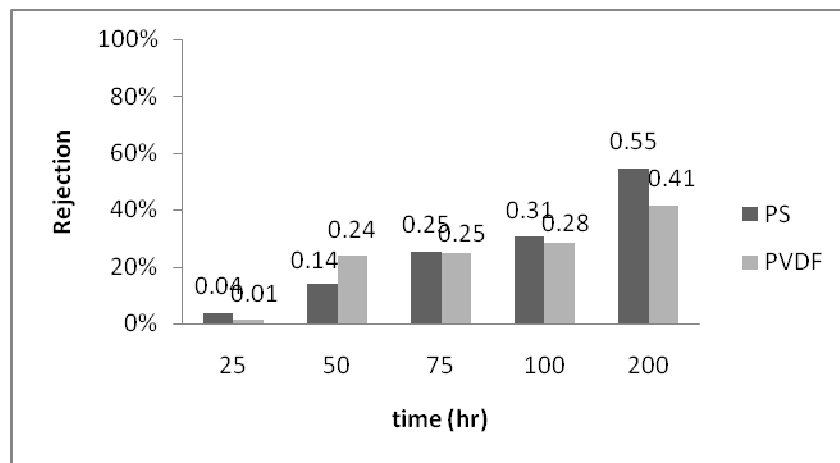


圖 4-2 PS 膜與 PVDF 膜不同時程 DOC 截留率變化

#### 4.1.2 UV<sub>254</sub> 與濁度去除率

經薄膜過濾後的水質處理效率方面，以 UV<sub>254</sub> 去除率而言，整體來說在不同時程下，PS 膜較 PVDF 膜有較佳的 UV<sub>254</sub> 去除率。同樣 PS 膜與 PVDF 膜隨過濾時程越長，去除效率越來越好，可以推測過濾時程越長過濾液中疏水性有機物含量越來越少，薄膜表面所截留的疏水性有機積垢物含量可能變多。

在濁度去除上，從圖 4-3 可知，同樣 PS 膜與 PVDF 膜隨過濾時程越長，去除效率越來越好，且 PS 膜較 PVDF 膜有較佳的濁度去除率，由通量衰減程度可知，隨過濾時程變長，薄膜阻塞使大量積垢物

累積於薄膜表面，隨孔洞漸漸減小，去除效率因積垢關係而上升。

由通量曲線可知同樣過濾時間下，PS 膜通量下降速度較 PVDF 快，但由 DOC、UV<sub>254</sub> 與濁度去除率來看，並非積垢較為嚴重的 PVDF 膜的去除效率較 PS 膜好，雖然兩種薄膜孔徑相同，但兩者材質薄膜本身組成官能基特性及其表面結構不同造成吸附特性及處理效能不同，就整體來說，PS 膜較 PVDF 膜適合處理寶山原水。

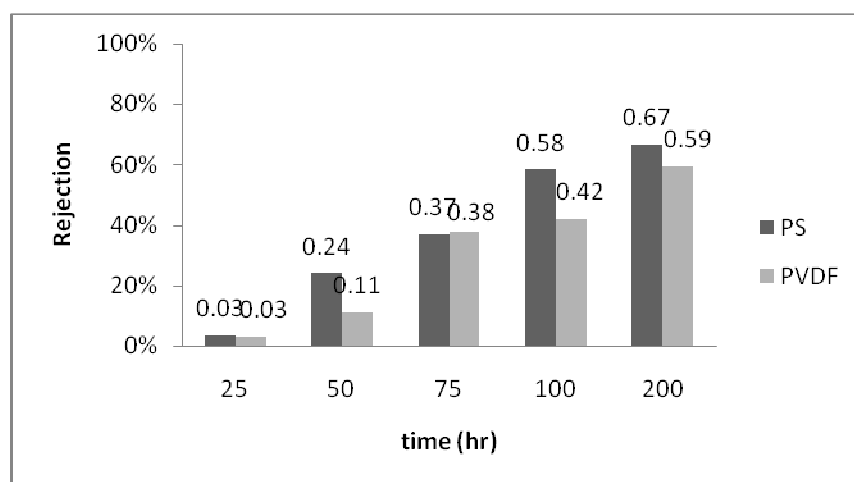


圖 4-3 經 PS 膜與 PVDF 膜不同時程 UV<sub>254</sub> 截留率變化

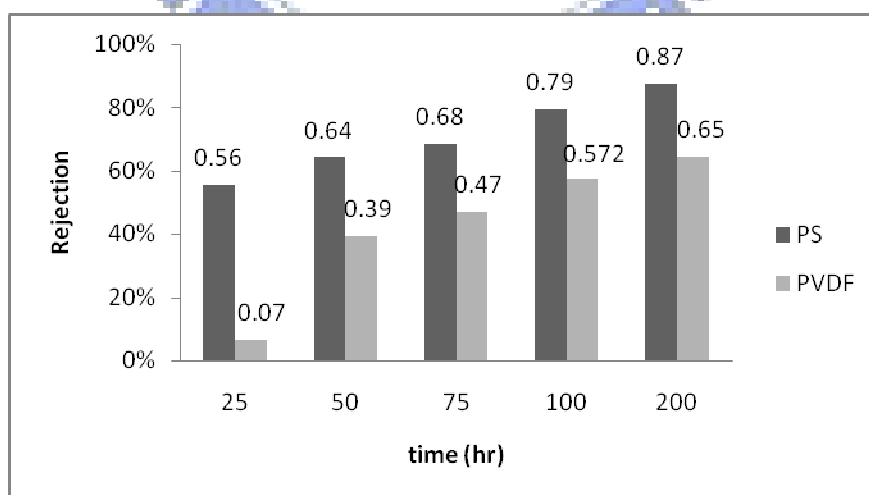


圖 4-4 經 PS 膜與 PVDF 膜不同時程濁度截留率變化

## 4.2 有機物特性探討

為了解進行薄膜過濾之進流水(feed)、過濾液(permeate)及濃縮液(concentration)的有機特性，分別利用三維螢光激發-散射光譜(3-D fluorescence excitation-emission matrix, EEM)、樹脂分級(resin fraction, RA)及 SUVA 值(specific ultraviolet absorbption)以了解背景水質性質，以作為推斷積垢於薄膜上之積垢物的背景資料。

SUVA 為一種用來鑑定 NOM 特性的有效工具，定義為  $SUVA = UV_{254}/DOC$ ，其值能反映出水質平均性質，特別是有機物的親疏水特性；通常含芳香族較多量之疏水性水樣，其 SUVA 值會較含芳香族含量較少或脂肪族含量較高之親水性水樣來的高。表 4-1 分別為實驗過程進流水、過濾液及濃縮液之 UV 吸收度和 DOC 濃度基本水質參數。

表 4-1 過濾 PS 膜及 PVDF 膜過濾液、進流水及濃縮液之水質參數

Membrane	Samples	DOC (mg/L)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	SUVA (L/mg·m)
PS	Feed	0.97	0.029	3.00
	Permeate	0.82	0.023	2.80
	Concentration	1.04	0.030	2.88
PVDF	Feed	0.98	0.021	2.11
	Permeate	0.81	0.016	1.98
	Concentration	1.03	0.022	2.14

樹脂分級程序是為了解水樣有機物親疏水特性，本分級方法利用非離子型樹脂 DAX-8 及 XAD-4 區分水中疏水鹼 (hydrophobic

bases, HoB)、疏水中性 (hydrophobic neutral fraction, HoN)、疏水酸 (hydrophobic acids, HoA)、弱疏水酸 (weakly hydrophobic acids, WWhoA)及親水中性 (hydrophilic neutral fraction, HiN)有機物。配合螢光 EEM 分析，由於 EEM 的樣品製備簡單，且 EEM 操作方法簡便、分析靈敏，故常被用來即時監控水樣過濾情形，藉由測量水中溶解態有機物之特徵螢光以分析水中溶解態物質的組成，分析設定以散射光光譜模式進行 EEM 掃描，激發/散射波長設定為 200-400 nm /250-550 nm，激發光波長以每 10 nm 間隔增加。以下為水樣分別過濾 PS 膜與 PVDF 膜進留水、過濾液及濃縮液之溶解態有機物分級及 EEM 螢光光譜分析結果。

由圖 4-5 及 4-6 可知原水過濾 PS 薄膜親水性有機物 (HiM)及弱疏水酸有機物 (WWhoA)所占的比例有較大的變化，疏水性物質在水樣中所占的比例普遍都偏低；進水端所占有的親水性有機物由 EEM 圖譜可知為含類蛋白質及氨基酸類有機物，隨著薄膜過濾原水，積垢物累積於薄膜上與原水本身含有較多的矽藻及矽鋁化物吸附其上，在過濾過程中可能產生擠壓使過濾端所產生的過濾液矽含量偏高(後表 4-7)，Aiken *et al.*(1992)指出水樣中的溶解矽酸會直接與水中有機物產生氫鍵結，進而影響樹脂分級的效果；發現矽酸與有機物結合後會比較偏向親水性有機物特性。因本實驗是以 cross-flow 進行，隨進流水端之水流帶走薄膜表面所吸附之有機物至濃縮液。原水過濾 PVDF 後進行樹脂分級，同樣也可看出親水性有機物 (HiM)及弱疏水酸有機物 (WWhoA)所占的比例較大。

過濾 PS 膜與 PVDF 膜的進流水有類似的螢光特徵峰， $Ex/Em = 240/320 \text{ nm}$ 、 $225/400-450 \text{ nm}$  及較微弱訊號  $Ex/Em = 300/420 \text{ nm}$ ，對應的螢光物質為 tyrosine 之蛋白質、疏水酸及腐質酸；過濾液部分，

PS 膜同樣與 PVDF 有  $Ex/Em = 225/300-470\text{ nm}$  和  $300/430\text{ nm}$  特徵峰；濃縮液來看，PS 膜及 PVDF 膜同樣有  $Ex/Em = 225/290-470\text{ nm}$  較強烈的特徵峰，在  $Ex/Em = 300/420\text{ nm}$  有較微弱的螢光訊號。配合溶解態有機物分級可推測親水性物質有類蛋白質及氨基酸類物質，疏水性物質可能為腐質酸及黃酸類物質，但黃酸類物質的訊號通常都比較小。由以上分析可知，過濾過程中，兩種薄膜之過濾液、進流水及濃縮液特性差不多。

利用螢光光譜分析及溶解態有機物分級可有效推測水樣特性，但螢光光譜分析僅能對部分能產生螢光激發之有機物定性，仍需以其他輔助工具對積垢物完整定性。





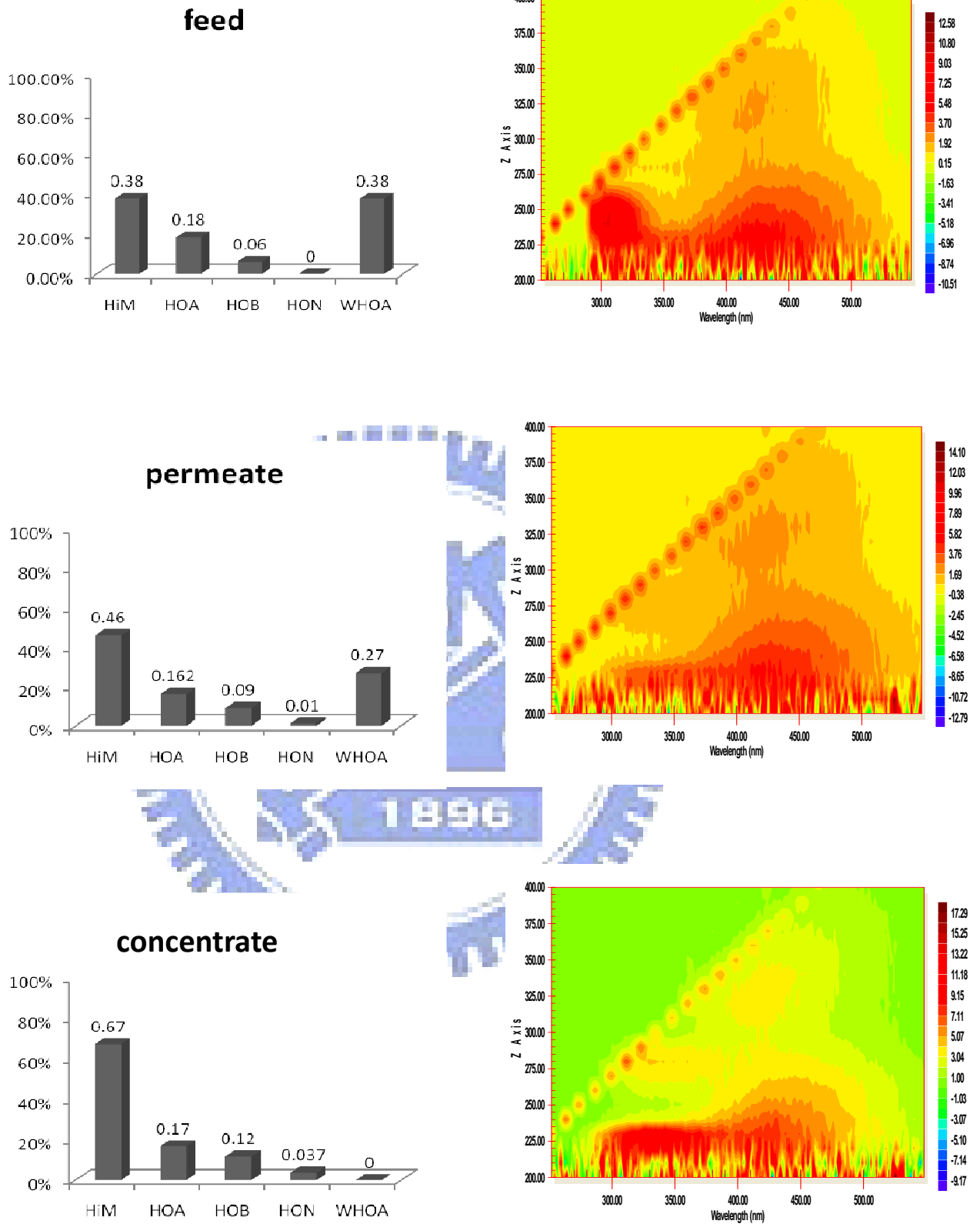


圖 4-5 經 PS 膜測試之過濾液、進流水及濃縮液之溶解態有機物分級及 EEM 螢光光譜

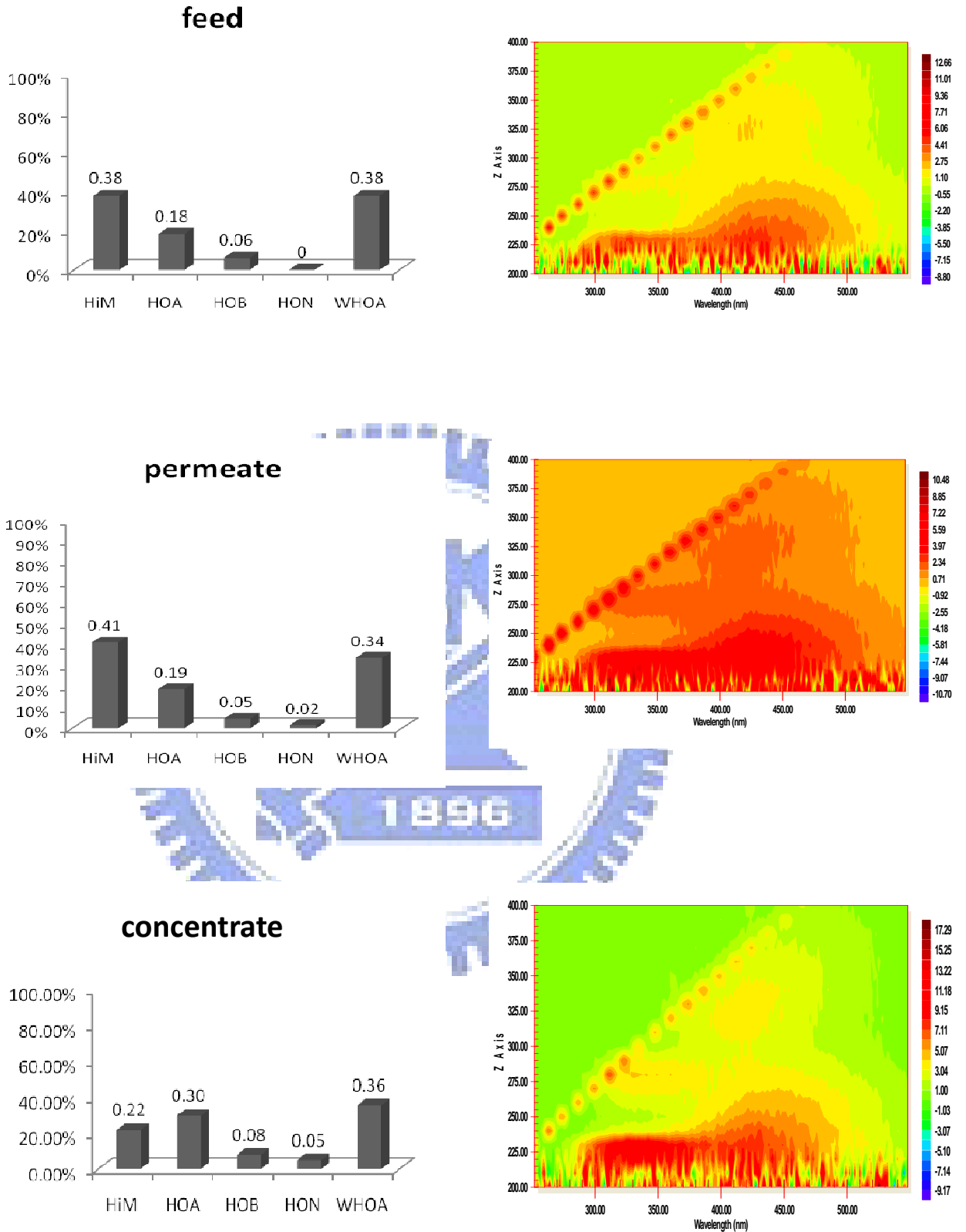


圖 4-6 經 PVDF 膜測試之過濾液、進流水及濃縮液之溶解態有機物分級及 EEM 螢光光譜

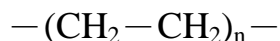
#### 4.2.1 表面積垢物官能基分析

本研究利用 FTIR 分析在薄膜表面積垢物質的官能基，FTIR 圖譜能很有效地指出薄膜上積垢物之羧基、氫氧基、酚等天然水體中常見的特性官能基。但也可以藉由 ATR/FTIR 看出無機物質與有機物質在薄膜上積垢關係。

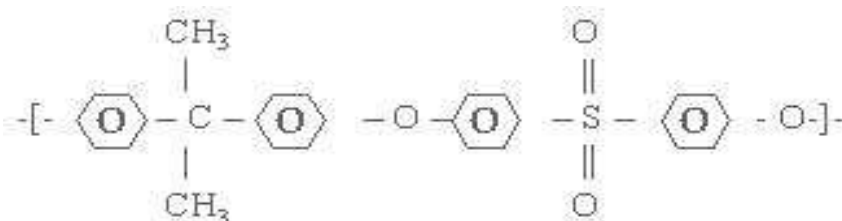
實驗利用 FTIR 來作為判別在不同過濾時程表面積垢物質特性的依據，利用圖譜上波峰的位置及強度判讀不同時程薄膜表面積垢物的變化情形，FTIR 僅能穿透表面幾微米，所以只能分析 NOM 在薄膜表面的官能基，無法分析至薄膜表面甚至孔洞狀況，下表 4-2 為本次研究所使用的空白薄膜結構式，圖 4-7 及 4-9 為 PS 薄膜及 PVDF 薄膜分別於不同過濾時程後的 ATR-FTIR 圖譜，可參照後表 4-3 所列出之 FTIR 的特徵波峰以瞭解各波峰所代表之官能基，藉此了解薄膜表面積垢物隨不同過濾時間變化情形。

表 4-2 聚砜膜(polysulfone, PSF)及聚偏氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)組成單體示意

Polyvinylidene-fluoride  
(PVDF)



Polysulfone (PS)



原水含有特性複雜的天然有機物及無機物，由樹脂分級及 EEM 光譜可看出，原水中的天然有機物特性，親水性有機物的含量比疏水性有機物多，表 4-3 列出多醣類 (polysaccharide)、蛋白質 (protein) 及腐植質 (humic substances) 的 FTIR 特徵波峰對照表，比對薄膜積垢前及在不同過濾時程波峰及波段的變化情形以了解在薄膜表面積垢物的官能基及其特性。



表 4-3 多醣類、蛋白質及腐植質特徵波峰對照 (Zularisam, 2006)

	Bands (cm <sup>-1</sup> )	Functional group
Polysaccharides group	3400	Alcohol
	2940	Alkane
	1480	Alkane
	1370	1370(starch)
	1170	Tertiary alcohol
	1120	Secondary alcohol
	1040	Aliphatic ether
	1000	Primary alcohol
	775	Ethyl
Protein group	3300	Alcohol
	1640	Alkene in aromatic
	1540	Mono substituted amide
	1100	Ether
Humic substances	3400-3300	O-H stretching
		N-H stretching
	2940-2900	Aliphatic C-H stretching
	1725-1720	Carboxylic acids
	1660-1630	C=O stretching of amide group
	1620-1600	Aromatic C=C
	1590-1517	COO <sup>-</sup> ,N-H deformation
	1460-1450	Aliphatic C-H
	1400-1390	OH deformation,C-O stretching of phenolic OH
	1280-1200	C-O stretching, OH deformation of COOH
	1170-950	C-O stretching of polysaccharide

圖 4-7 及 4-8 代表 PS 薄膜在不同時程下，薄膜表面積垢情形；由底部開始 PS1 代表乾淨薄膜、PS2 為 PS 膜過濾 25 小時、PS3 為 PS 膜過濾 50 小時、PS4 為 PS 膜過濾 75 小時、PS5 為 PS 膜過濾 100 小時及 PS6 為 PS 膜過濾 200 小時。

因研究採用 PS 薄膜，在波峰 1070 及 1010  $\text{cm}^{-1}$  分別為 C-O-C 及 C=O 環狀振動，在 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$  附近有 2-4 個苯環的骨架振動，1260-1000  $\text{cm}^{-1}$  附近為醇的特徵訊號，875  $\text{cm}^{-1}$  附近為芳香碳所產生的特徵峰，以上幾個訊號較強烈的特徵峰為薄膜本身表面官能基訊號；由於為原始薄膜，本身特徵峰會較其他已經被積垢物覆蓋訊號來的強，可做為比較基準。

比較 PS 薄膜過濾 25 小時以後的薄膜表面官能基，可知道薄膜表面積垢物特性在長時間過濾後並未有大幅度的改變。比較空白薄膜與積垢後之薄膜，1100~1500  $\text{cm}^{-1}$  的空白薄膜波峰訊號比較不明顯，因此區之特徵訊號被薄膜表面積垢物蓋掉；積垢的薄膜表面在 1000  $\text{cm}^{-1}$  附近有較大訊號的特徵峰，此處為 C-O 或 Si-O 所產生的特徵峰，可能為醇類、醚類、多醣類及矽酸鹽類 (Khatib *et al.*, 1997; Howe *et al.*, 2002; Zularisam *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2006)；在圖譜上 3000~3400  $\text{cm}^{-1}$  波段為 -OH 所產生，通常多醣類的存在會有此特徵波峰出現；在 3600  $\text{cm}^{-1}$  附近的特徵峰為水中高嶺土 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 所產生，在天然水體中常出現此種鋁矽酸。另外在 870  $\text{cm}^{-1}$  及 1040  $\text{cm}^{-1}$  附近所出現較明顯的特徵峰為多醣類產生，在 1540 及 1640  $\text{cm}^{-1}$  附近為 amide I 及 amide II 所產生之特徵峰，推測為蛋白質，在 850-750  $\text{cm}^{-1}$  附近為親水中性有機物所產生的特徵峰，而疏水性有機物的特徵峰在薄膜表面很微弱。

隨著過濾時程越長，可發現薄膜表面空白訊號越小，積垢物特徵

訊號越強烈，藉由不同時程薄膜過濾後進行 FTIR 分析可知，長時間連續過濾進流水並不會使薄膜積垢物特性有太大的變化。



### PS-FTIR

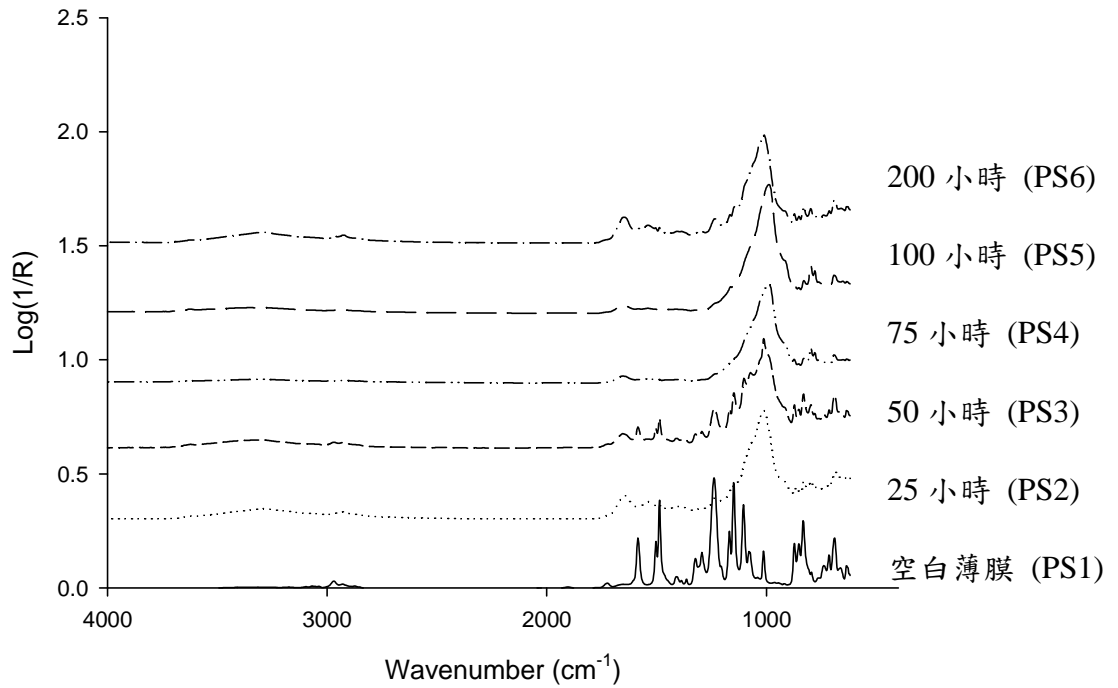


圖 4-7 PS 膜表面 FTIR 圖譜(波段  $400 \text{ cm}^{-1} \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ )

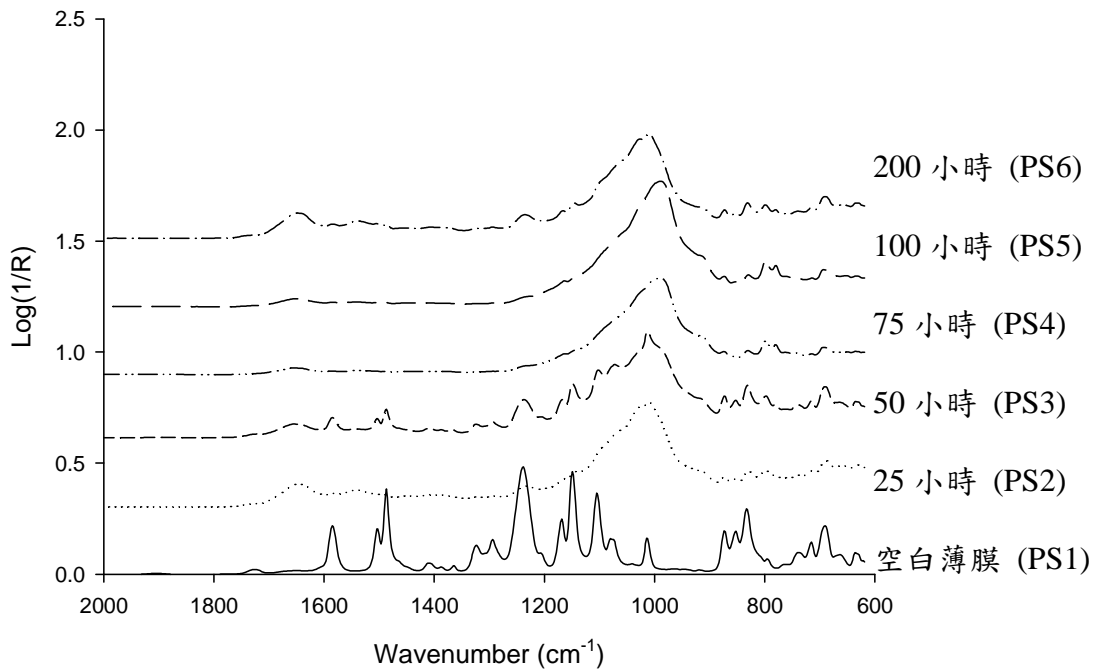


圖 4-8 PS 膜表面 FTIR 圖譜(波段  $400 \text{ cm}^{-1} \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ )



圖 4-9 及 4-10 代表 PVDF 薄膜在不同時程下，薄膜表面積垢情形；由底部開始 PVDF1 代表乾淨薄膜、PVDF2 為 PVDF 膜過濾 25 小時、PVDF3 為 PVDF 膜過濾 50 小時、PVDF4 為 PVDF 膜過濾 75 小時、PVDF5 為 PVDF 膜過濾 100 小時及 PVDF6 為 PVDF 膜過濾 200 小時。

本研究利用 PVDF 膜進行過濾後薄膜表面積垢物分析，未經過濾之 PVDF 空白薄膜，由圖譜可知在  $1000-1400\text{ cm}^{-1}$  附近有幾個較強烈的波峰為 C-F 鍵產生，由薄膜聚合物單體可知此為原始薄膜所產生的訊號；比較 PVDF 薄膜過濾 25 小時以後的薄膜表面官能基，可知道薄膜表面積垢物特性在長時間過濾後並未有大幅度的改變，與過濾 PS 薄膜後的薄膜表面積垢物特性一樣，隨過濾時間變長，原本空白薄膜的訊號漸漸被覆蓋，取而代之的是在  $1000\text{ cm}^{-1}$  附近的 Si-O 及 C-O 鍵的波峰，且訊號越來越強烈。

經分析過濾 PS 薄膜及 PVDF 薄膜的薄膜表面積垢物，可知主要造成薄膜表面積垢物質為原水中常見的矽氧物質及屬性較親水性的多醣類及蛋白質類物質，PS 膜及 PVDF 膜過濾至 200 小時的表面積垢物官能基特性非常相似，且由於 FTIR 屬非破壞性分析故只能分析薄膜表面特性，即 FTIR 僅能穿透薄膜表面幾微米，但未有明顯薄膜空白訊號產生，因此可由此推測薄膜經 200 小時過濾後的積垢層有一定厚度，因 FTIR 只能分析積垢物在薄膜表面的官能基，不能分析到薄膜表面甚至孔洞狀況，所以 FTIR 分析不能很有效地作為了解薄膜孔洞阻塞物質之工具，故後續有不可逆積垢物特性探討。

### PVDF-FTIR

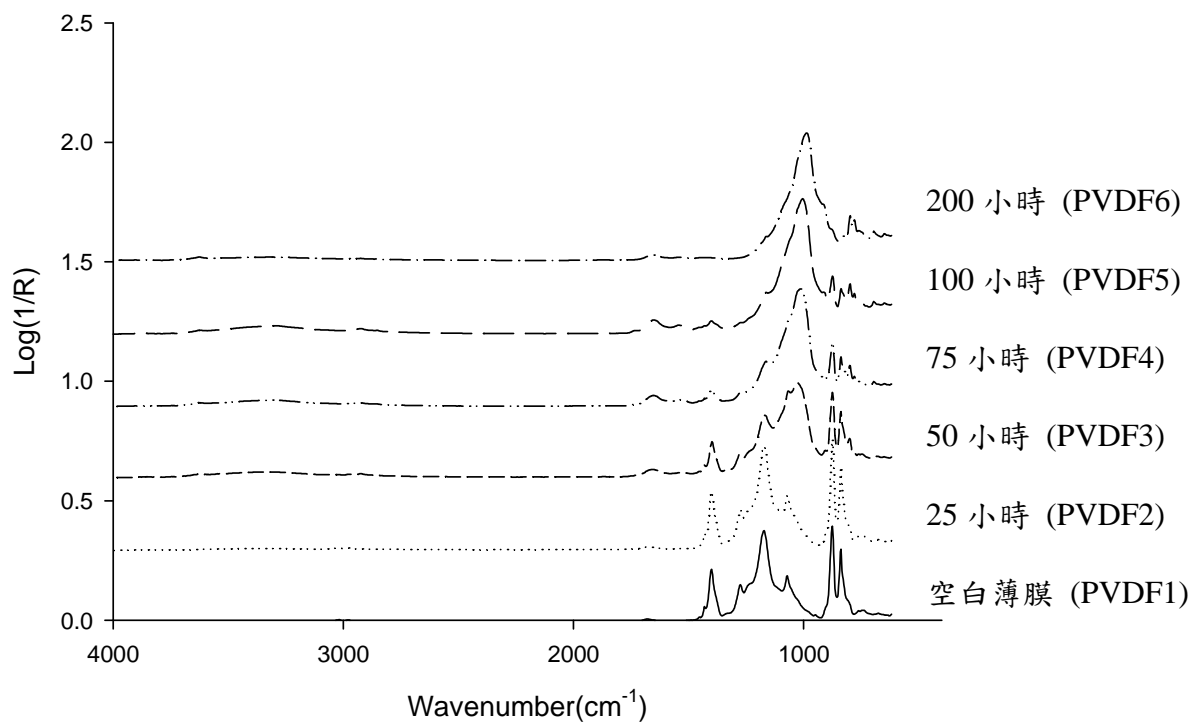


圖 4-9 PVDF 膜表面 FTIR 圖譜 (波段 400 cm<sup>-1</sup>~4000 cm<sup>-1</sup>)

### PVDF-FTIR

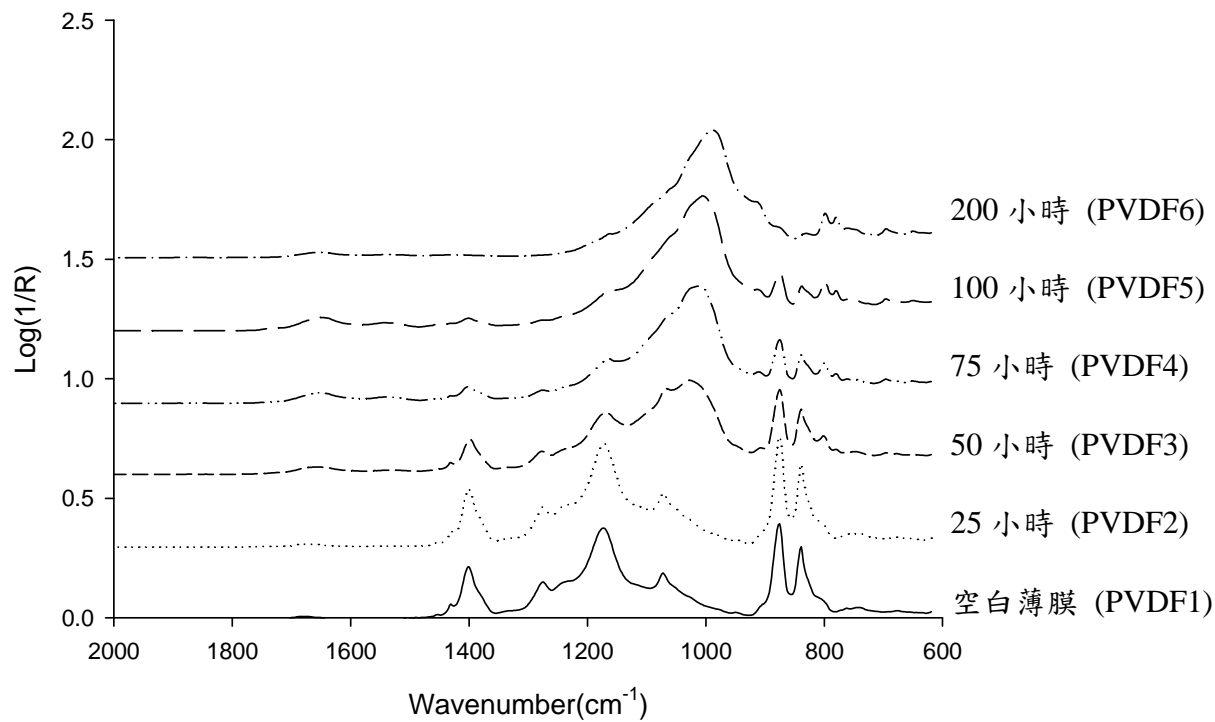


圖 4-10 PVDF 膜表面 FTIR 圖譜 (波段 400 cm<sup>-1</sup>~2000 cm<sup>-1</sup>)

### 4.3 親疏水性有機物對薄膜過濾影響

水中有機物影響薄膜過濾效果，可能為有機物某一組成成分或特性使薄膜過濾效率產生影響，且親疏水性有機物造成薄膜積垢與有機物結構（芳香族及直鏈脂肪族）、分子量分布、成分組成及帶電性相關，故本研究主要為區分出有機物特性分析，並依親水性及疏水性的特性進行分離，分離過後的水樣進行粒徑分布分析，以探討親水性物質、疏水性物質及未經分離之原水對薄膜過濾之關係。

本研究採用 DAX-8 疏水性樹脂進行水樣親疏水性特性分離，水樣過濾樹脂之前須先用 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙過濾以去除水中懸浮固體，避免樹脂孔洞阻塞而影響其吸附效率，將欲分離之水樣以氯化氫酸化至 pH 2 後過濾 DAX-8 疏水性樹脂，此時收集之滲出液為親水性水樣；再利用氫氧化鈉調至 pH 12 之溶液沖提 DAX-8 樹脂，將在樹脂上之疏水性有機物脫附出，考慮分離後 pH 及離子強度差異性，故在進行薄膜試驗前，將先各水質參數予以固定。

#### 4.3.1 親疏水性特性分析

由表 4-4 可知，藉由樹脂分級及冷凍乾燥法所得親疏水水樣特性，原水經 DAX-8 樹脂分離後，親水性有機物佔未分離的 67%，而疏水性有機物佔有 29%；吸附脫附率達 96%，約有 4% 的有機碳沒辦法脫附，此 4% 未能脫附的有機碳是否會為主要造成薄膜阻塞的原因須再探討。此時水樣特性因酸化及氫氧化鈉脫附關係，使親疏水性水樣的離子強度及 pH 值較未分離水樣有頗大的差異，Zularisam *et al.*(2006)指出薄膜特性、離子強度及 pH 會對薄膜積垢產生影響，通

常在低 pH 值及高離子強度會增加積垢速度。因此在水樣分別經冷凍乾燥後，調配水樣總有機碳為 2.5 mg/L，導電度利用 NaCl 調至 1500  $\mu\text{mho/cm}$  左右，pH 條至 7.0 左右，固定各水樣基本水質參數後以利針對有機物特性進行探討。

表 4-4 未分離及經 DAX-8 樹脂分離的親疏水性水樣特性

Samples	DOC (mg/L)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	SUVA(L/mg·m)
Unfractionated	1.45	0.020	1.38
Hydrophilic	0.98	0.021	2.11
Hydrophobic	0.42	0.015	3.5
Recovery	96%		

以溶解態有機物分級程序分離出親疏水特性之水樣，未分離之水樣(原水)及親疏水部分之 EEM 圖譜如圖 4-11 所示。原水的螢光 EEM 特徵波峰約在 Ex/Em = 240/320、225/400-450 nm 及較微弱訊號 Ex/Em = 300/420 nm，對應的螢光物質為 tyrosine 之蛋白質、疏水酸及腐質酸；而親水性物質 (hydrophilicity matter) 的螢光 EEM 特徵峰在 Ex/Em = 250/305 nm 同樣有類蛋白質及 tyrosine (胺基酸) 的螢光特徵物質出現，與 SUVA 值相比，親水性水樣比原水低，可能是親水性有機物在原水中含量相對較疏水性有機物所占的比例高，原水中仍占有部分疏水性有機物。疏水性有機物 (hydrophobicity matter) 的螢光 EEM 特徵峰在 Ex/Em = 225-275/400-500 nm，有類腐質酸及類黃酸的有機物存在，相較與親水性有機物的螢光圖譜訊號較弱。

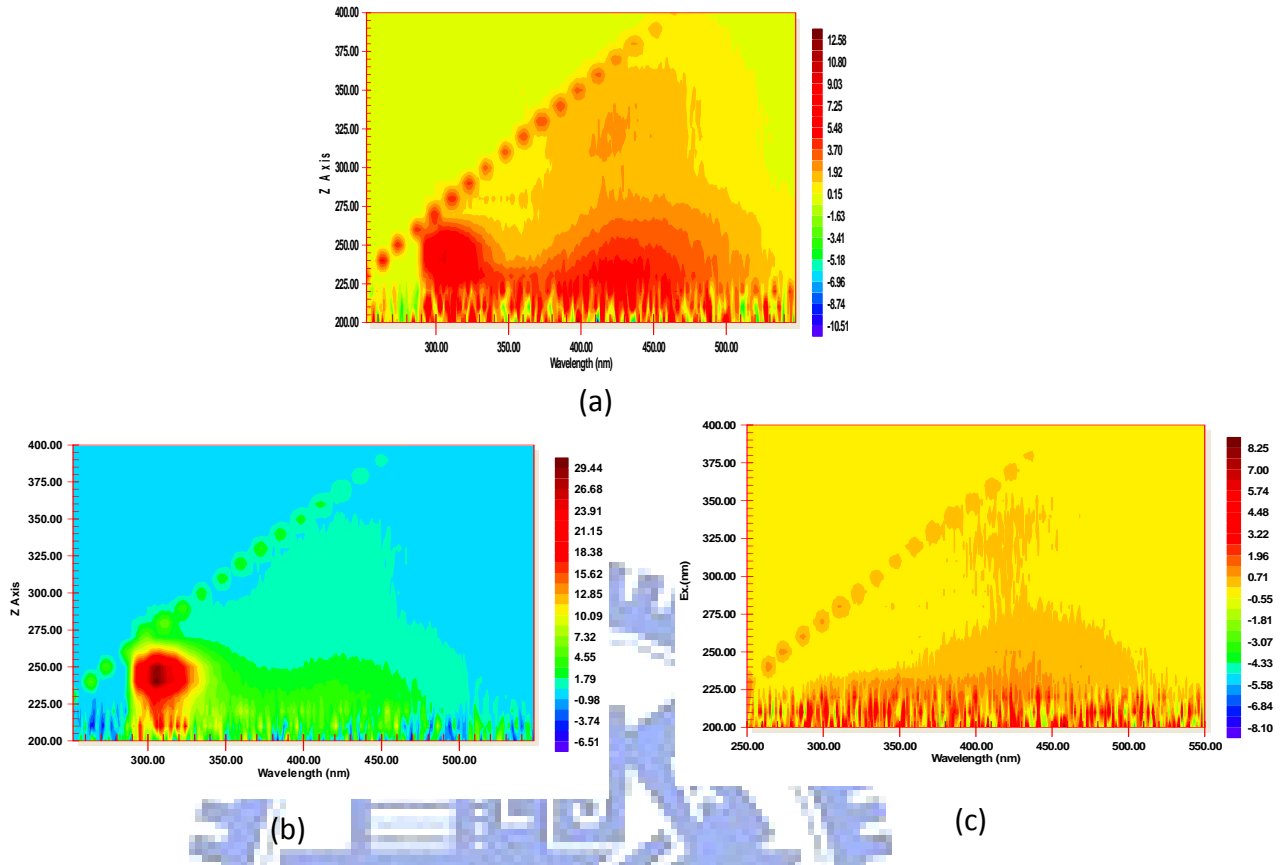


圖 4-11 未分級及分級之 EEM 圖譜：(a)未分離之水樣，(b)疏水性有機物，(c)親水性有機物

圖 4-12 為利用粒徑分佈分析儀所得到的結果，未分離的水樣粒徑分布範圍從 295~1484 nm，其中 458 nm 有較大的強度，以半定性可知此水樣粒徑在 458 nm 分佈較多。疏水性有機物粒徑分布範圍在 1.1~1.2 nm 非常小強度，在 190~295 nm 及 531~712 nm 有較大的強度出現，即代表疏水性水樣的粒徑分布情形以後者為主。親水性有機物粒徑範圍則從 255~825 nm；利用粒徑所對應出之平均強度進行半定量比對，可得知在本研究中的親水性有機物平均粒徑大小較疏水性有機物大。有機物之粒徑分布特性與 Yamamura *et al.*(2007)有相似的結果：藉由 HPSEC 粗分原水有機物特性，進行分析得到較大的分子量為親水性有機物(較小 UV 吸收)，較小分子量為疏水性有機物(較大 UV 吸收度)；進行過濾發現較大的分子量之親水性有機物易阻塞孔洞

或直接吸附薄膜表面，較小分子量之疏水性有機物則隨過濾時間使薄膜孔洞變小。

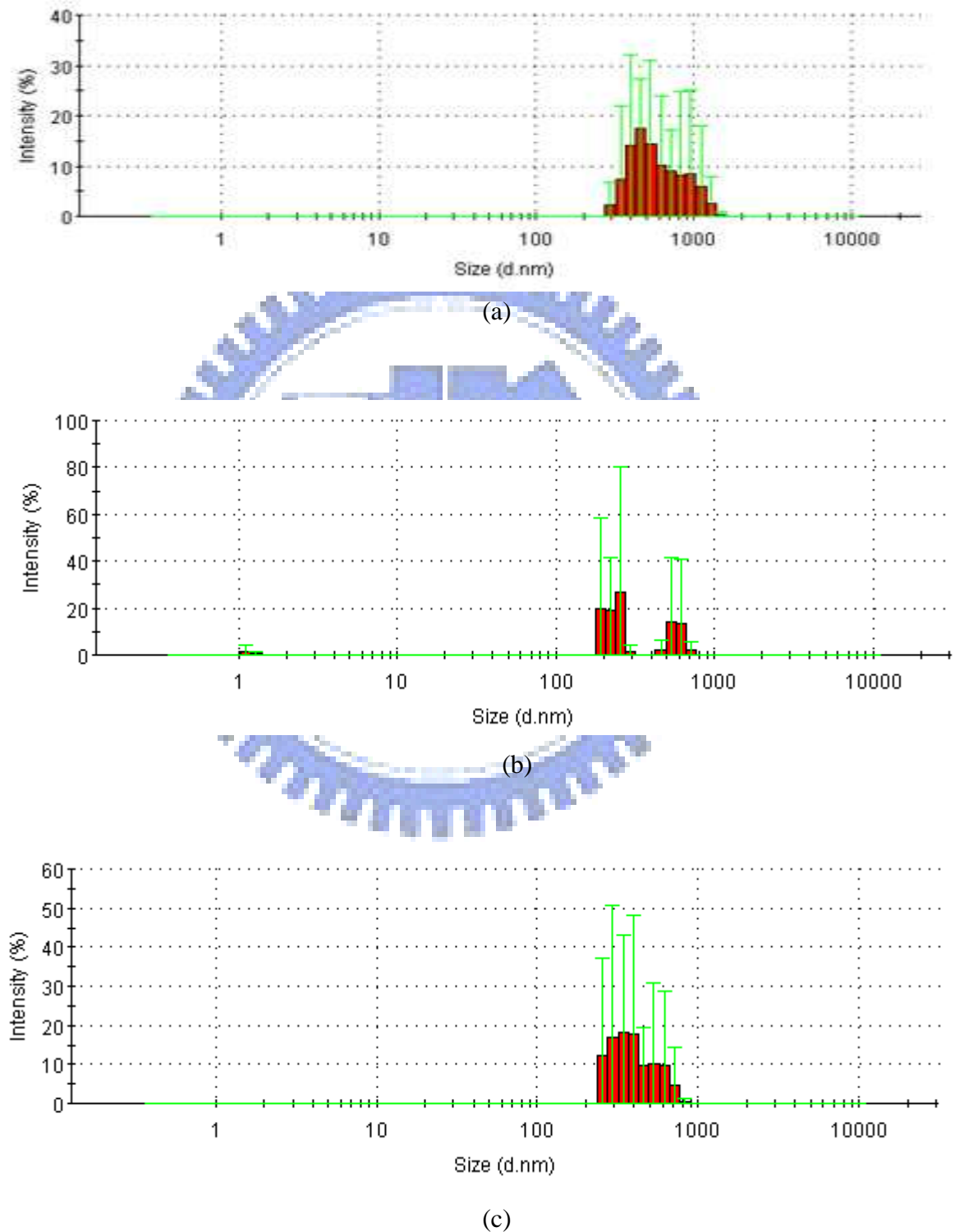


圖 4-12 有機物粒徑分布圖：(a)未分離之水樣，(b)疏水性有機物，(c)親水性有機物

#### 4.3.2 親疏水性有機物對薄膜過濾通量之影響

圖4-13及4-14為將未分離水樣及分離後之親疏水性水樣採定濃度進行dead end薄膜過濾所得之滲流率變化情形。由圖可看出，無論是PS膜或PVDF膜，疏水性有機物所造成的滲流率衰減最輕微，PS膜過濾疏水性有機物600小時後，滲流率為原來的98%左右。從PS過濾情形看出，原水造成通量衰減較親水性有機物造成的通量衰減較大，PS膜過濾70分鐘後，原水滲流率快速衰減達原本的70%左右，衰減較為嚴重的原水在過濾600分鐘後滲流率僅為原來的54%，而親水性有機物的衰減情形較輕微，滲流率為原來的89%。同樣情況，PVDF過濾600分鐘後，疏水性有機物對PVDF膜過濾後的衰減情形最輕微，滲流率仍有原本的99%左右，原水及親水性有機物過濾PVDF膜有類似的衰減趨勢，與PS膜過濾相比，初期PVDF膜過濾衰減速度較為平緩，在過濾600分鐘後，親水性有機物的滲流率衰減較原水嚴重一些，過濾原水仍有原本的81%滲流率，過濾親水性有機物則剩原本的77%滲流率。普遍可看出，過濾親水性有機物造成較嚴重的滲流率衰減。

Kimura *et al.* (2006)研究不同有機物特性的水樣過濾不同材質薄膜發現，無論何種材質的薄膜，造成薄膜不可逆積垢物質為親水性有機物，但造成薄膜積垢的有機物成份又與薄膜材料特性相關。在本研究推測，因疏水性有機物帶負電荷的官能基與薄膜產生電荷排斥，故帶親水性有機物較疏水性有機物易積垢；且親水性有機物的平均粒徑大小較疏水性有機物大，與Fan *et al.*(2001)利用超膜過濾法分離水樣分布情形，發現分子量越大的有機物是主要造成薄膜積垢之主要物質的結果相似，就上一節(4.3.1)粒徑分析結果可知親水性有機物粒徑分布普遍較疏水性大，在過濾過程中小於薄膜孔洞大小的有機物經擴散

通過孔洞或較小粒徑之親水性有機物被吸附堆積在孔洞內部，隨時間過濾孔洞漸小，較大粒徑之疏水性有機物在薄膜表面漸漸形成膠羽層及較小顆粒經吸附形成之濾餅層；在本研究中，水樣粒徑大小分佈為造成親水性有機物較疏水性有機物易積垢的原因之一。

Fan *et al.*(2001)將水樣分級後及原水進行過濾，結果發現，同樣過濾時間下，未分級的原水衰減量較分級後的 transphilic acids 及 hydrophobic acids 之滲流率衰減嚴重；而陳子堯(1998)利用樹脂分級將原水分成親、疏水性有機物定濃度分別過濾後發現，親水有機物造成的滲流率衰減最嚴重，疏水性有機物衰減情形最輕微，未分離之原水則落在親、疏水性之間。

Pontié *et al.*(2007)將原水分離出親、疏水性過濾不同材質薄膜，較疏水的PVDF薄膜帶有較多的負電且較粗糙，下降通量比PS嚴重；且發現HPOA較容易卡在薄膜孔洞中，相對於TPIA則比較容易吸附於薄膜表面。其研究結果與本實驗結果有所差異，最主要的原因與原水特性之差異、薄膜表面特性或孔洞結構差異及親疏水性分離程序可能改變水樣中有機物之組成，進而影響薄膜過濾實驗結果。

若要使薄膜處理程序有較佳的處理效率，除了藉由前處理去除主要造成薄膜積垢之親水性有機物外，一般常利用混凝前處理，但因混凝不易去除水中親水性有機物，故混凝預處理並不能有效作為薄膜處理前之預處理，但可根據有機物特性挑選適當的前處理程序，如為生物性造成之有機物可考慮用活性碳或臭氧處理。在不可逆試驗中發現，原水中含有大量的Si，在薄膜過濾後有大量的Si經吸附堆積薄膜表面，且Si與有機物具有高親和力<sup>(Aiken *et al.*, 1992)</sup>，進而使有機物特性轉為親水性或更親水性，故仍需要對原水中Si對薄膜積垢的影響進行更



深入的探討。

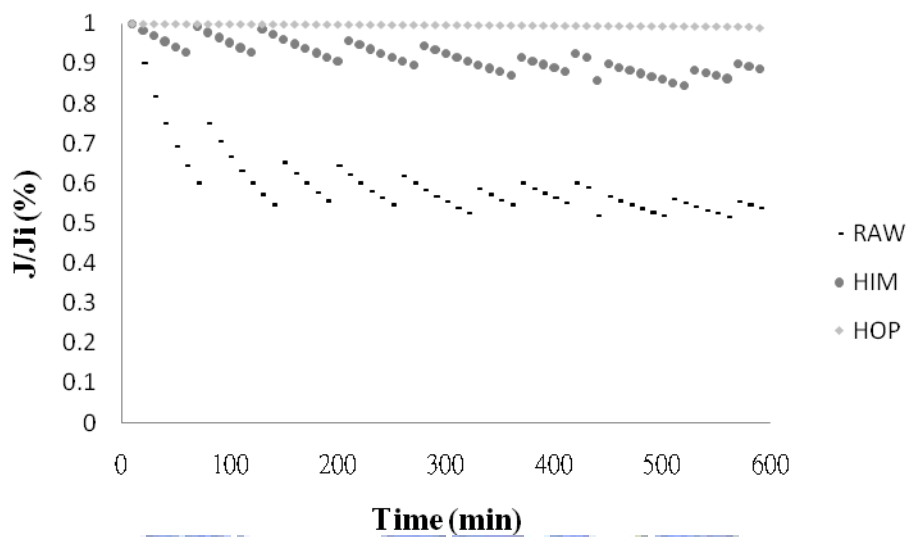


圖 4-13 未分離及親疏水性有機物於定濃度過濾 PS 膜之滲流率變化

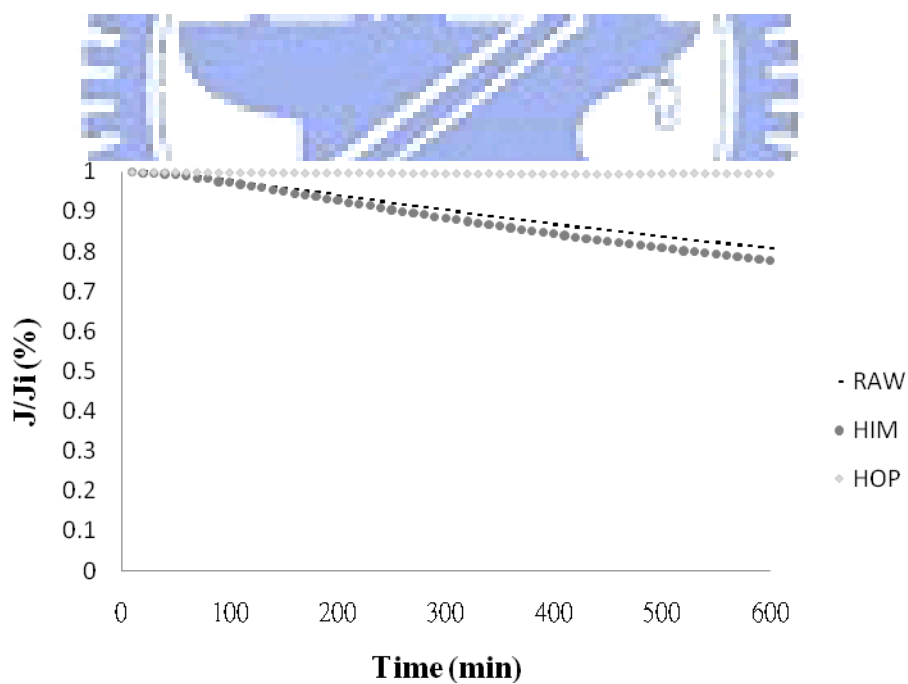


圖 4-14 未分離及親疏水性有機物於定濃度過濾 PVDF 膜之滲流率變化

#### 4.4 薄膜不可逆積垢探討

薄膜在操作上最大的問題是薄膜積垢，薄膜積垢將會造成透膜壓力增加、滲透率隨時間而減少使薄膜壽命減短增加處理成本；其中原水中成分複雜多變，水體中的有機物質、無機物質兩者間的交互作用對薄膜積垢影響比單一物質對薄膜積垢影響來的大，而通常水體中溶解性有機物 (DOM) 容易使薄膜積垢產生不可逆阻塞。根據是否可用物理方法去除薄膜積垢物質，可分為可逆積垢 (reversible membrane fouling) 及不可逆積垢 (irreversible membrane fouling)。可逆積垢，可被一般物理方法如反洗即可以被去除；不可逆積垢通常必須經由化學清洗才可將吸附在薄膜表面或孔洞的有機物予以去除，其中造成不可逆積垢程度又與薄膜種類及積垢物特性相關，而不可逆積垢即為薄膜積垢最受關注的問題。

因此本研究利用先利用乾淨的海綿將薄膜表面積垢物擦除，也就是將薄膜表面可逆積垢物去除；再分別利用去離子水、氫氧化鈉及氯化氫浸泡薄膜 24 小時且超音波震盪 2 小時後，將造成孔洞阻塞或者不能用海綿去除之積垢物脫附，接著將清洗後的薄膜透過清水通量測試以了解薄膜清洗效果，且利用 EEM、ICP-MS 等技術分析清洗薄膜後之化學藥劑，以了解造成薄膜不可逆積垢的積垢物特性。

##### 4.4.1 薄膜表面親疏水性

利用接觸角試驗判定薄膜親疏水特性，接觸角較大者表示薄膜表面偏向疏水性質，反之接觸角較小者則薄膜表面呈現較親水性。分析主要以薄膜表面空白、有積垢物在薄膜表面及分別用不同的溶劑清洗

薄膜表面後殘留在薄膜表面的親疏水狀況；由表 4-5 可看出積垢薄膜經酸液清洗後，與空白薄膜相比，表面呈現較疏水狀態；相較下，鹼液清洗後薄膜表面較不疏水；由 Weis *et al.* (2003)指出化學藥劑影響薄膜上積垢物有三種現象：(1.)積垢物被移除；(2.)積垢物型態被改變，可能被壓縮或體積變大；(3.)薄膜表面特性被改變，如薄膜表面的親疏水性或帶電性被改變。可推測可能為化學藥劑清洗後殘留在薄膜表面使表面改質或殘留的積垢物使薄膜表面特性改變。由後面的 dead-end 過濾利用清水通量測試清洗效率可推測，鹼洗後的薄膜清水通量回復較酸洗後的大，由薄膜表面親疏水改變，可知清洗後之薄膜表面特性為影響通量回復率的因素之一。

由於利用清水通量測試只為將測試單純化以瞭解清洗效率方便後續無機物質對薄膜積垢之探討；若將清洗後的薄膜應用於過濾原水之清洗效能測試，因原水特性複雜，未必能適用於本試驗。

表 4-5 PS 膜及 PVDF 膜經脫附後之薄膜表面接觸角

接觸角	Blank	Hydraulic cleaning	Acid cleaning	Alkaline cleaning
PS	74.0	74.5	90.3	76.2
PVDF	94.0	82.4	92.6	76.9

#### 4.4.2 薄膜有機積垢特性

EEM 可有效區分不同種類之有機物，可比較出原水有機物過濾薄

膜後積垢物特性之差異。

利用藥劑清洗薄膜積垢物，以酸液及鹼液為代表，分別選擇使用鹽酸及氫氧化鈉為本研究所使用之脫附液；鹽酸的螢光光譜(圖 4-15a)訊號幾乎無較強的雜訊，而氫氧化鈉螢光光譜(圖 4-15b)約在  $Ex/Em = 245/305 \text{ nm}$  有明顯的訊號，此些干擾在後面討論視為背景而忽略。

PS 膜經去離子水清洗後之螢光 EEM(圖 4-16a)特徵波峰約在  $Ex/Em = 280/320$  及  $200-225/300-500 \text{ nm}$ ，有類蛋白質、tryptophan (色氨酸)及類黃酸之有機物的螢光特徵，可能脫附出類生物性有機物(soluble microbial by-product-like)<sup>(Chen et al., 2003)</sup>；經氯化氫調配至 pH 2 之溶液清洗 PS 膜後之螢光 EEM(圖 4-16b)特徵波峰約在  $Ex/Em = 230-260/290-325 \text{ nm}$ ，有類蛋白質及 tyrosine (酪氨酸)的螢光特徵，氯化氫螢光光譜背景干擾不明顯；經氫氧化鈉調配至 pH 10 之溶液清洗 PS 膜後之螢光 EEM(圖 4-16c)特徵波峰在  $Ex/Em=235-260/295-320$ 、 $300-335/365-410$  及  $200-255/350-500 \text{ nm}$ ，扣除氫氧化鈉螢光背景干擾，可知被脫附後藥劑中有類腐質酸及疏水酸類物質。

PVDF 膜經去離子水清洗後有明顯地螢光 EEM(圖 4-17a)特徵波峰約在  $Ex/Em = 280/320 \text{ nm}$ ，為類蛋白質、tryptophan (色氨酸)之螢光物質；經氯化氫調配至 pH 2 之溶液清洗 PS 膜後之螢光 EEM(圖 4-17b)特徵波峰約在  $Ex/Em = 200-260/280-340 \text{ nm}$ ，有類蛋白質及 tyrosine (酪氨酸)的螢光物，且氯化氫螢光光譜背景干擾不明顯；經氫氧化鈉調配至 pH 10 之溶液清洗 PS 膜後之螢光 EEM(圖 4-17c)特徵波峰約在  $Ex/Em = 235-260/295-320$ 、 $275-325/370-460$  及  $200-250/390-450 \text{ nm}$ ，扣除氫氧化鈉螢光背景干擾，可知被脫附後藥劑中有類腐質酸及類黃酸物質。

由此可推論，氫氧化鈉可脫附較疏水性物質，如腐質酸、黃酸類、類疏水性有機物質，其結果與文獻相符，腐植酸類有機物易溶於鹼液中；氯化氫可脫附較親水之物質，如蛋白質類物質；去離子水脫附後的訊號與酸鹼液相比並無特別強烈。對照藥劑脫附薄膜表面積垢物後溶解有機碳分析(表 4-6)，鹼液脫附有機物能力大於酸液，配合清水回復通量(圖 4-18 及圖 4-19)及 4.3.2 結果相比，較小粒徑之疏水性有機物容易阻塞及吸附於孔洞中造成薄膜不可逆積垢。

由進流原水及經藥劑脫附薄膜積垢物的 EEM 螢光光譜特徵峰可看出，進流水特性與經薄膜過濾後累積在薄膜上之積垢物特性有些許的不同，與脫附的化學藥劑性質相關。藉由 4.2.1 的 FTIR 分析可知，薄膜經長時間過濾，堆積在薄膜表面積垢物特性將隨時間做些許的變化；因藥劑可能與積垢物有部分的交互作用而改變積垢物特性，螢光光譜可作為推論有機物特性的一項輔助工具。

表 4-6 藥劑脫附後之 DOC 濃度 (mg/L)

samples	Hydraulic washing	Acid cleaning	Alkaline cleaning
PS	1.06	0.66	1.81
PVDF	0.78	0.43	0.89

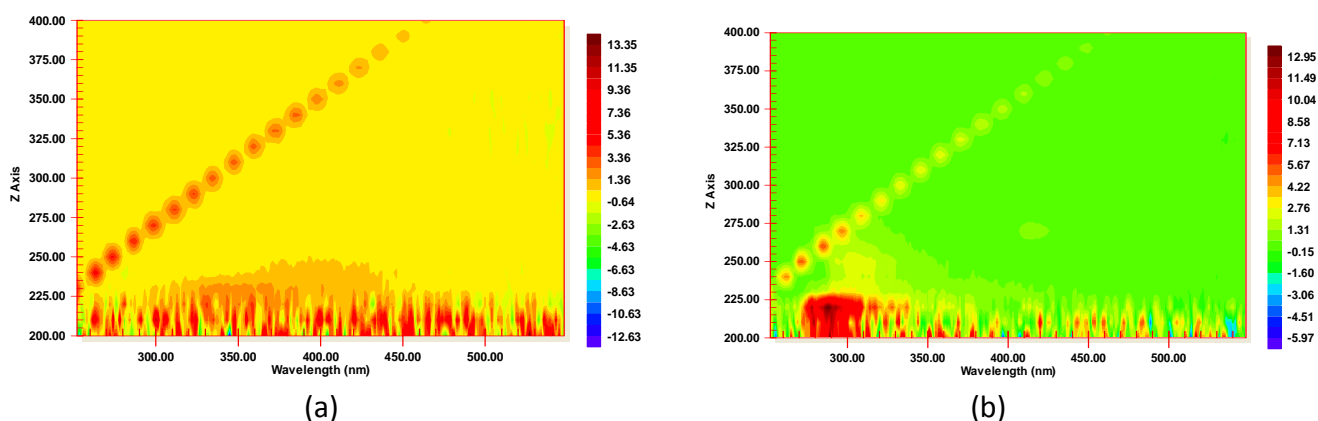
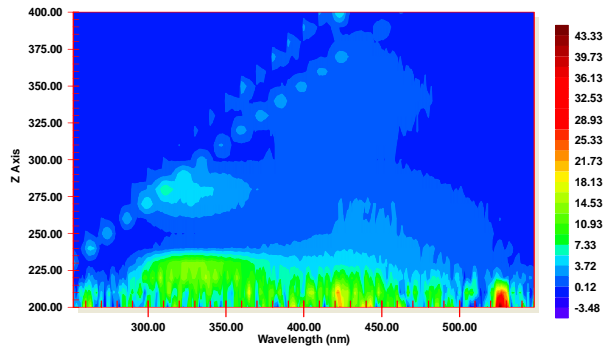
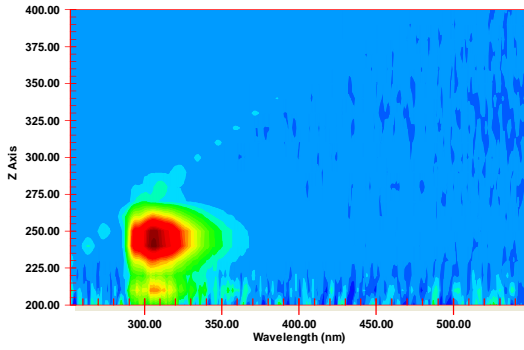


圖 4-15 樹脂所使用之酸鹼沖提液 EEM 圖譜:(a)鹽酸溶液(pH 2) (b)氫氧化鈉溶液(pH 10)



(a)



(b)

(c)

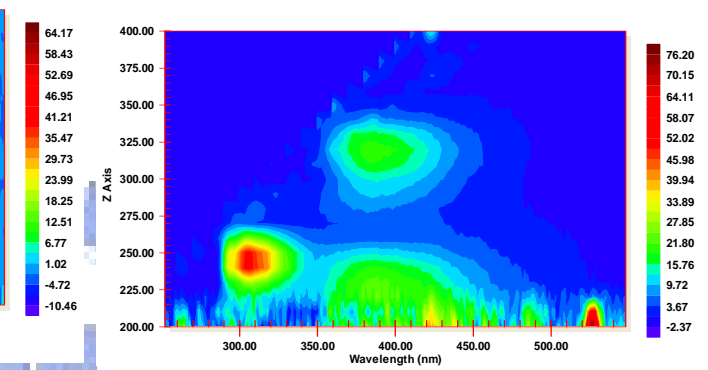
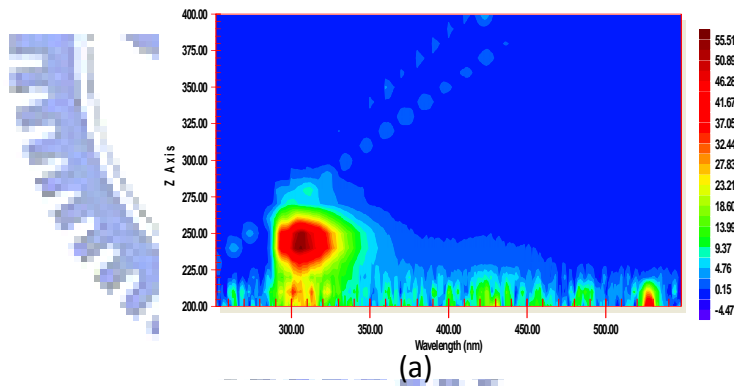
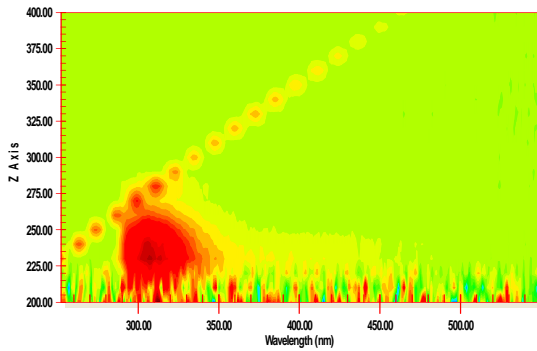


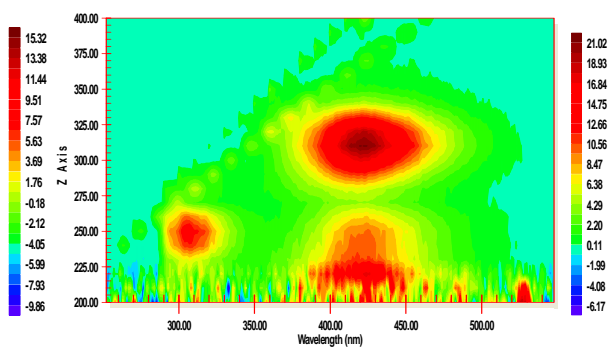
圖 4-16 藥劑經清洗積垢 PS 膜之 EEM 圖譜：(a) DI water (b)鹽酸溶液(pH 2) (c)氫氧化鈉溶液(pH 10)



(a)



(b)



(c)

圖 4-17 藥劑經清洗積垢 PVDF 膜之 EEM 圖譜：(a) DI water (b)鹽酸溶液(pH 2) (c)氫氧化鈉溶液(pH 10)

#### 4.4.3 薄膜無機積垢特性

根據多項研究指出，無機物質與有機物同時存在可使薄膜不可逆積垢之情況更加劇；又本研究對象為特性複雜原水過濾 UF 薄膜，因此實驗利用化學清洗將造成薄膜表面及孔洞之積垢物清洗後，透過薄膜過濾試驗利用清水 dead-end 過濾測試以瞭解通量回復率及分析脫附後之藥劑以便於探討造成薄膜不可逆積垢之積垢物特性。

薄膜分別利用去離子水、氫氧化鈉及氯化氫清洗過後，透過薄膜過濾試驗利用清水 dead-end 過濾後，分別得到 PS 薄膜及 PVDF 薄膜清洗後的清水通量。表 4-7 為 PS 膜與 PVDF 膜為進行過濾實驗水質及經化學清洗後之化學藥劑利用 ICP-MS 無機物分析結果。

由過濾 PS 膜及 PVDF 膜之背景水質看出，過濾後的過濾液 Si 含量變高，其推測原因可能為進流原水中富含矽藻，過濾過程中在薄膜表面經擠壓後矽藻破裂使 Si 溶出而更容易通過薄膜滲入過濾液中；相較下，薄膜清洗後之後的藥劑分析普遍無機含量偏高，因過濾長時間，原水的有機物及無機物在過濾前可能以錯合型式或在過濾薄膜時分別吸附於表面，可洗出含量較高的無機物。

Kimura *et al.*(2004)進行不同學化學藥劑清洗測試，發現薄膜經鹼液 (NaOH)與氧化劑 (NaClO)清洗後有較佳的回復通量，利用 EEM 及 FTIR 化學分析得到有機物為造成不可逆積垢之物質；利用酸液 (HCl)清洗薄膜則發現有較多的無機物質從薄膜上被脫附下來。通常酸洗可有效的去膜上的無機物質及部分有機物質，利用鹼洗可有效的去除膜上有機物。

PS 膜清洗後，由清水通量回復曲線得出用鹼液去除效率最佳，經

分析積垢物特性，鹼液較酸液有較佳的有機物脫附能力；整體而言，鹼液脫附無機物能力佳，結果與文獻相反，推測可能原因是部分無機物特性與薄膜上有機積垢物有較高的親和力，脫附出有機物的過程中順便被帶出；酸液與鹼液因與積垢物有化學作用，故脫附無機物能力又比 DI 純水脫附能力好，普遍可看出，鹼液脫附較多的 Si，酸液脫附較多的 Ca 及 Fe，與 Gwon *et al.* (2003) 利用藥劑脫附及分析薄膜積垢物特性有一樣的結果。配合清水通量曲線可看出，經鹼液清洗過後之回復通量較大，雖然經 DI 水脫附有機物量較酸液多，但清水通量回復率卻無一正比關係。造成 PS 膜不可逆積垢，可知無機物仍具有影響力；經鹼液脫附後的通量比較下，其中 Si、K、Fe 及 Al 為主要影響之無機物；相反地，雖然從積垢的 PS 膜表面經 DI 水及酸液脫附較鹼液多 Ca，但並未得到較佳的清水通量回復率(圖 4-18)，所以推測 Ca 對 PS 膜不可逆積垢中影響很小。

利用 NaOH 清洗 PVDF 膜後，含大量的 Si 於鹼洗藥劑中，進留水本身的 Si 含量頗高且因 Si 在膠體狀與鐵及有機物有較高的親和力 (Ning *et al.*, 2005)，和酸液及 DI 水清洗結果相比，鹼液也脫附較大量的 Fe 及 Al，高濃度的 Al 與鹼液可能形成氫氧錯合物 (e.g.,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) 而被脫附出來；積垢之 PVDF 膜經鹼液脫附較 DI 純水及酸液脫附較多的有機物，比較兩種薄膜清水通量回復率，有機物為主要造成 PVDF 膜不可逆積垢之主要物質；鹼液脫附無機物的量與 DI 純水脫附的量及其清水回復通量剛好有一正比關係，推測無機物中的 Si 及 Al 為主要 PVDF 膜不可逆積垢物；相反，酸液從積垢的 PVDF 膜脫附較多的 Fe 和 Ca，但卻無較佳的清水通量回復率(圖 4-19)，可推測 Fe 和 Ca 非主要造成 PVDF 膜不可逆積垢之無機物。

因原水中含有大量的 Si，在薄膜過濾後有大量的 Si 經吸附堆積薄



膜表面，甚至阻塞於薄膜孔洞中，經不同溶劑脫附分析後，可知鹼液脫附含 Si 物質能力最佳，且 Si 與有機物具有高親和力<sup>(Aiken *et al.*, 1992)</sup>，使有機物特性轉為親水性或更親水性，因此伴隨著鹼液脫附較多的有機物且含量較多的 Si，使清水通量回復率較其他高，推測主要造成薄膜不可逆積垢與 Si 及有機物間的交互作用相關。

由兩種薄膜的通量回復可看出，在本研究中，酸液脫附後的回復效率較鹼液差，可知主要造成薄膜不可逆積垢，有機物具有很大的影響力；由清水通量回復可看出，PS 膜清洗後普遍的通量回復較 PVDF 清洗後的小很多，即 PS 膜的清洗後的效率較 PVDF 膜小，推測原因可能為殘留在 PS 膜表面之積垢物改變薄膜表面特性。



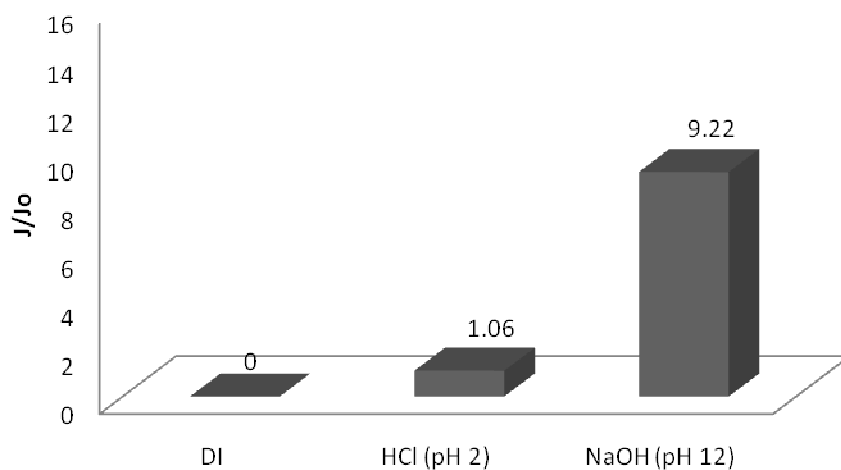


圖 4-18 PS 膜清洗通量， $J$  為薄膜清洗後的清水通量， $J_0$  為積垢薄膜未清洗之清水通量

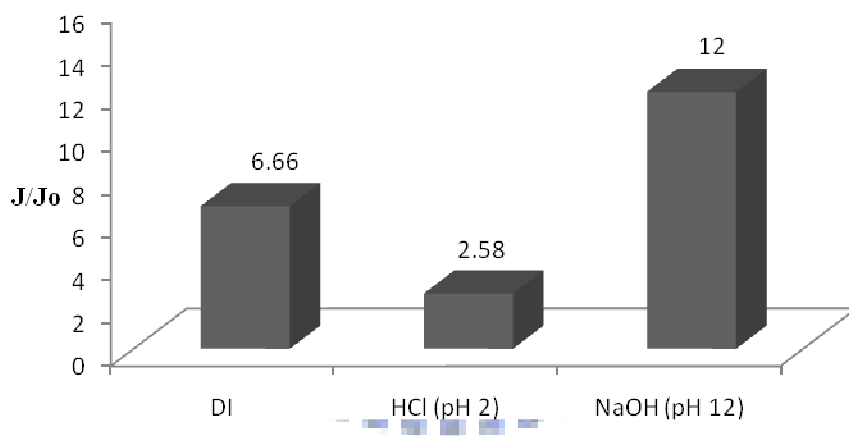


圖 4-19 PVDF 膜清洗通量， $J$  為薄膜清洗後的清水通量， $J_0$  為積垢薄膜未清洗之清水通量

表 4-7 PS 膜及 PVDF 膜經藥劑脫覆後，無機物種類及含量

Membrane	Samples	Parameters (ppb)				
		Ca	Si	K	Fe	Al
PS	Feed	7100	3800	690	65	8.8
	Permeate	6200	3400	540	91	10
	Concentration	7500	3500	640	55	14
	Hydraulic washing	660	-	-	3.5	3.3
	Acid cleaning	95	-	47	230	25
	Alkaline cleaning	80	83000	810	150	1000
PVDF	Feed	6200	3800	830	39	0.26
	Permeate	5600	3700	850	66	20
	Concentration	6700	4100	830	39	0.26
	Hydraulic washing	56	260	-	-	16
	Acid cleaning	79	-	-	91	12
	Alkaline cleaning	45	72000	710	30	940

#### 4.5 表面型態分析 (SEM)

從經過濾 200 小時後的 PS 膜及 PVDF 膜俯視照(圖 4-20),可直接看出在薄膜表面的積垢物不均勻分布,為了解薄膜表面微觀型態及積垢情形,使用 SEM 技術微觀薄膜表面孔洞構造及積垢層。

##### PS 膜表面分析

圖 4-21 (a)為 PS 薄膜未經過濾,泡過甲醇及去離子水等預處理之空白薄膜,由 SEM 分析可看出 PS 薄膜表面孔洞結構比較偏向類似撕裂痕之條狀孔隙,表面結構較為密實;圖 4-21 (b)為 PS 薄膜過濾原水 200 小時以後之表面積垢情形,可發現原水溶解性有機物 (DOM) 阻塞薄膜孔洞且大量累積在薄膜表面形成積垢層,經濃度極化使積垢層變厚,在薄膜表面可看到濾餅形成,但積垢物分布呈現較不均勻的分布於薄膜表面,隨過濾時間變長積垢物大範圍地覆蓋薄膜表面通量下降速度變快,移除率(rejection)也變高。

以 EDS (圖 4-22a)進行薄膜表面元素分析,除了水中有機物預期有 C 及 O 元素出現外,另外發現膜上出現 Si、Cu、Al、Fe 及 K 等無機物,可知原水無機物的種類繁多,對應可能已在原水中形成錯合物或在薄膜表面與有機物結合,以半定量可知 Si 的含量較其他無機物含量多,因此造成薄膜積垢的主要原因,可知與 Si 的存在及有機物作用的關係不容小覷。

##### PVDF 膜表面分析

PVDF 膜在使用前同樣先經浸泡甲醇及去離子水等預處理,薄膜是利用相轉換法(phase inversion)製備,大部分的商用薄膜均採此法製

備，由於製造過程是利用高濃度聚合物控制使液態固化轉換成固態，孔洞的表面型態可藉由控制初始轉換條件使薄膜孔洞的表面形態不盡相同，由 SEM 微觀空白薄膜(圖 4-21c)可知薄膜表面孔洞分布不均勻，且孔洞大小不一致，雖然產品平均孔徑相同，但孔洞結構與 PS 空白薄膜不盡相同；過濾原水後的薄膜可發現積垢物不均勻的殘留於薄膜表面(圖 4-21d)，薄膜本身的孔洞阻塞後在薄膜表面形成較厚的積垢層，類似較大顆粒所造成的膠羽層及較小顆粒經吸附形成之濾餅層。因 SEM 樣品取樣為局部以觀察細部型態，並不能代表整體薄膜積垢情形。

以 EDS(圖 4-22b)進行薄膜表面元素分析，除了 F 元素為 PVDF 膜本身所產生的訊號外，薄膜表面也有 Si、Al、K、Fe 及 Cu 等無機元素出現，因原水無機物的含量多，可能已在原水中與有機物形成錯合物或在薄膜表面與有機物結合；與 PS 膜的 EDS 分析所得的無機分析相似。

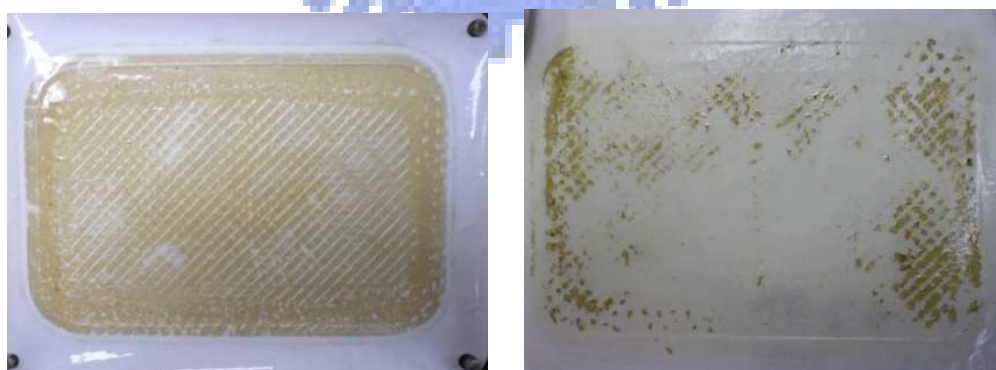


圖 4-20 過濾 200 小時後薄膜表面俯視照：(左)PS 膜，(右)PVDF 膜

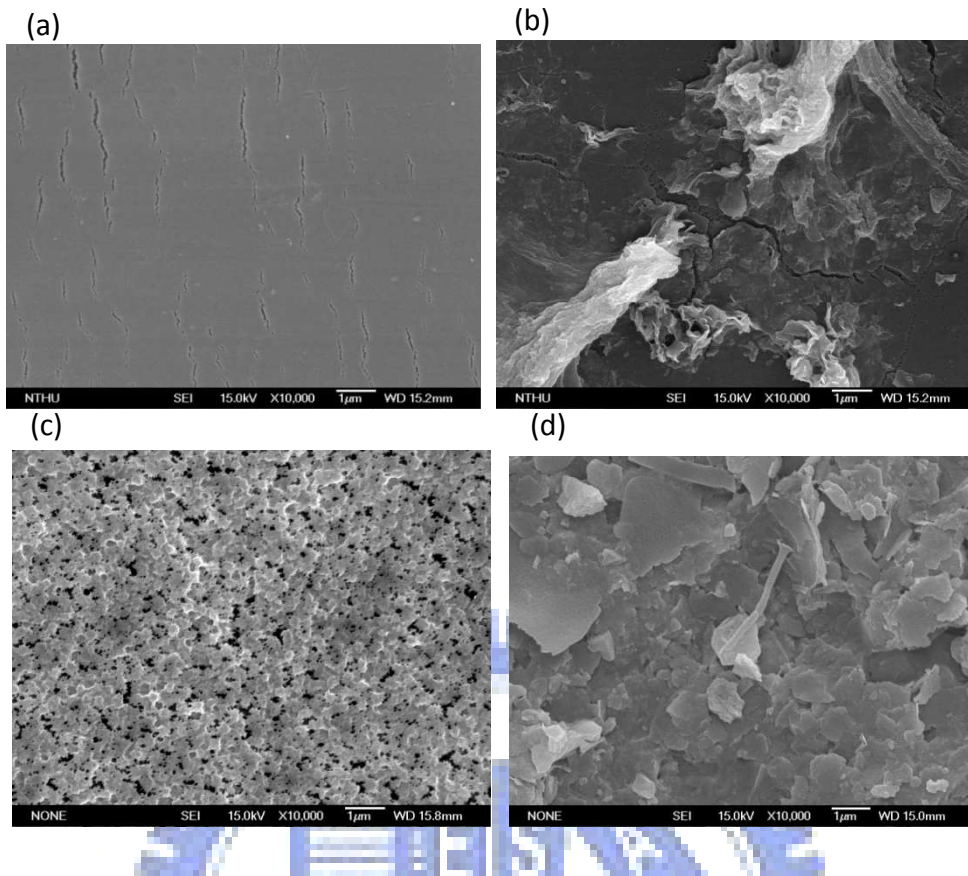


圖 4-21 SEM 分析 ( $\times 10,000$ )：(a)為 PS 空白薄膜，(b)為 PS 膜經原水過濾 200 小時後之薄膜表面形態，(c) 為 PVDF 空白薄膜，(d)為 PVDF 膜經原水過濾 200 小時後之薄膜表面形態

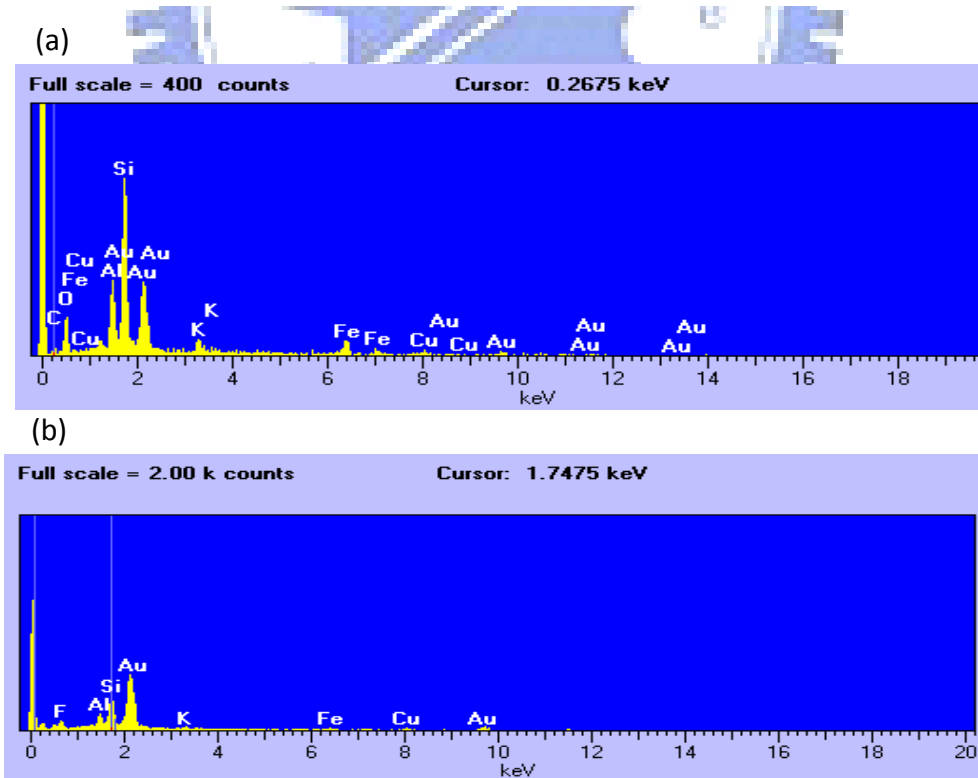


圖 4-22 過濾 200 小時後，薄膜表面 EDS 元素分析：(a) PS 膜 (b) PVDF 膜

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

本研究探討寶山水廠原水對薄膜積垢影響進行探討，可得以下結論：

1. PS 膜較 PVDF 膜適合處理寶山原水。
2. 進流水特性與薄膜積垢物特性有些不同，與脫附的化學藥劑相關。
3. 親水性有機物較疏水性有機物易積垢。
4. 粒徑分佈較小之疏水性有機物容易阻塞及吸附於孔洞中造成PS膜及PVDF膜不可逆積垢，無機物仍具有一定的影響力。



## 5.2 建議

- 1.原水中 Si 的存在確實使薄膜積垢狀況更為嚴重，建議使用適當前處理以去除 Si 對薄膜積垢問題，或者選擇適當的薄膜以減輕積垢狀況。
- 2.本研究以較短時間格局進行水廠原水過濾試驗及分析，後續研究可將拉長過濾試驗時間，以期了解不同季節之水質變化對薄膜處理程序之影響。
3. 後續研究可採集不同地區之水廠或不同單元操作處理後的原水，藉由操作型定義以了解原水特性，並透過薄膜過濾試驗建立薄膜淨水處理資料庫。





## Reference

Aiken, G. R., Mcknight, D. M., Thorn, K. A., Thurman E. M., (1992). "Isolatin of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resin." *Org. Geochem.* 18 (4), 567-573.

Baker, A., (2001). "Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers." *Environ. Sci. Technol.* 35, 948-953.

Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K., (2003). "Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter." *Environ. Sci. Technol.* 37, 5701-5710.

Chow, C.W.K., Fabris, R.B., Drikas, M., Quanshun, W., Dongsheng, W., (2007). "Rapid characterization method and its application of DOM." *Water Technol.* 1 (5).

Cho, J., Amy G., Pellegrino J., Yoon, Y., (1998). "Characterization of clean and natural organic matter (NOM) fouled NF and UF membranes, and foulants characterization." *Desalination* 118, 101-108.

Costa, A.R., Pinho, M.N., Elimelech M., (2006). "Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration." *J. Membr. Sci.* 281,716-725.

Fan, L., Harris, J. L., Roddick, F. A., Booker, N. A., (2001). "Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membrane." *Water Res.* 35,4455-4463.

Gray, S. R., Ritchie, C. B., Tran, T., Bolto, B. A., Greenwood, P., Busetti, F., Allpike, B., (2008). "Effect of membrane character and solution chemistry on microfiltration performance." *Water Res.* 42, 743-753.

Gray, S.R., Ritchie C.B., Tran, T., Bolto, B. A., (2007). "Effect of NOM characteristics and membrane type on microfiltration performance." *Water Res.* 41, 3833-3841.

Gwon, E.M., Yu, M.J., Oh, H.K., Ylee, Y.H., (2003). "Fouling characteristics of NF and RO operated for removal of dissolved matter from groundwater." *Water Res.* 37 ,2989–2997.

Her, N., Amy G., McKnight, D., Sohn, J., Yoon, Y., (2003). "Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection" *Water Res.* 37,4295–4303.

Her, N., Amy G., Park H.-R., Song. M., (2004). "Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling." *Water Res.*38, 1427-1438.

Her, N., Amy G., Sohn, J., Gunten, U., (2008). "UV absorbance ratio index with size exclusion chromatography (URI-SEC) as an NOM property indicator." *Water Res.*, 2004, 57 (1)

Howe, K.J., Ishida, K.P., Clark, M.M., (2002). "Use of ATR/FTIR spectrometry to study fouling of microfiltration membranes by natural waters." *Desalination* 147, 251-255.

Jarusutthirak, C., Amy, G., Croue, J-P., (2002). "Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membrane." *Desalination* 145,247-255.

Katsoufidou, K., Yiantsios, S. G., Karabelas, A. J., (2008). "An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions: the effect of backwashing on flux recovery." *Desalination* 220, 214-227.

Khatib, K., Rose, J., Barres, O., Stone, W., Bottero, J. Y., Anselme, C., (1997). "Physico-chemical study of fouling mechanisms of ultrafiltration membrane on Biwa lake (Japan)" *J. Membr. Sci.* 130, 53-62.

Kim, H. C., Dempsey, B. A., (2008). "Effects of wastewater effluent organic materials on fouling in ultrafiltration." *Water Res.* 42, 3379-3384.

Kimura, K., Hane, Y., Watanabe, Y., Amy G., Ohkuma, N., (2004). "Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water." *Water Res.* 38, 3431-3441.

Kimura, K., Yamamura, H., Watanabe, Y., (2006). "Irreversible fouling in MF/UF membranes caused by natural organic matters (NOMs) isolated from different origins." *Separation Science and Technology* 41, 1331–1344.

Lee, N., Amy, G., Croué, J-P., (2006). “Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter.” *Water Res.*40, 2357-2368.

Lee, S., Kwon, B., Sun, M., Cho, J., (2005). “Characterizations of NOM included in NF and UF membrane permeates.” *Desalination*. 173, 131-142.

Leenheer J. A., (1981). “Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from nature waters and wastewaters.” *Environ. Sci. Technol.*15 (5).

Nam, S-N., Amy, G., (2008). “Differentiation of wastewater effluent organic matter (EfOM) from nature organic matter using multiple analytical techniques.” *Water. Sci. & Technol.* 57 (7) 1009-1015.

Ning, R.Y., Troyer, T.L., Tominello, R.S., (2005). “Chemical control of colloidal fouling of reverse osmosis systems.” *Desalination* 172, 1-6.

Pontié, M., Thekkedath, A., Kecili, K., Habarou, H., Suty, H., Croué, J.P., (2007). “Membrane autopsy as a sustainable management of fouling phenomena occurring in MF, UF and NF processes.” *Desalination* 204, 155-169.

Thanuttamavong, M., Yamamoto, K., Oh, J.I., Choo, K.H., Choi, S.J., (2002). “Rejection characteristics of organic and inorganic pollutants by ultra low-pressure nanofiltration of surface water for drinking water treatment.” *Desalination* 145, 257-264.

Yamamura, H., Kimura, K., and Watanabe, Y., (2007). “Mechanism involved in the evolution of physically irreversible fouling in microfiltration and ultrafiltration membranes used for drinking water treatment.” *Environ. Sci. Technol.* 41, 6789-6794.

Yamamura, H., Okimoto, K., Kimura, K., Watanabe, Y., (2007). “Influence of calcium on the evolution of irreversible fouling in microfiltration/ultrafiltration membranes.” *Journal of Water Supply: Research & Technology-AQUA* 56 (6-7), 425-434.

Zularisam, A.W., Ismail, A.F., Salim, R., (2006). “Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review.” *Desalination*

194, 211-231.

Zularisam, A.W., Ismail, A.F., Salim, M.R., Sakinah, M., Hiroaki, O., (2007).  
“Fabrication, fouling and foulant analyses of asymmetric polysulfone (PSF)  
ultrafiltration membrane fouled with natural organic matter (NOM) source waters.” *J.  
Membr. Sci.* 299, 97-113.

林子堯“水中腐質酸特性對薄膜過濾淨水之影響”國立台灣大學環境工程學  
研究所碩士學位論文，八十七年六月

