

國立交通大學
環境工程研究所
碩士論文

前氧化結合截留式微過濾處理
含鐵錳地下水之研究

Treatment of Groundwater Containing Fe(II) and Mn(II) by
Oxidation and Dead-end Membrane Filtration

研究生：王耀賢

指導教授：黃志彬 博士

中華民國 九十九 年 十二 月

前氧化結合截留式微過濾處理含鐵錳地下水之研究

研究生：王耀賢

指導教授：黃志彬 博士

國立交通大學環境工程研究所

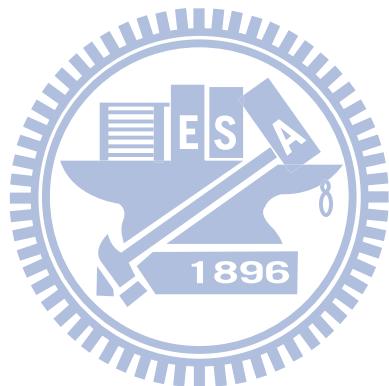
摘要

前氧化結合微過濾單元為常見處理地下水之方式，首先將水體中之鐵、錳離子氧化為顆粒物後，再利用薄膜過濾以達淨水之效果。前氧化程序時，由於錳離子活性較低、氧化速率較鐵離子緩慢，導致使用薄膜過濾時未氧化之錳離子吸附於薄膜孔洞內，並持續氧化成顆粒物而造成嚴重之不可逆積垢。為降低不可逆積垢之發生，於薄膜單元前確保水體中錳離子完全氧化成顆粒物為關鍵之步驟。因此，本研究將探討於完全氧化條件下，鐵、錳氧化物顆粒特性對於 MF 薄膜過濾行為之影響。本研究使用粒徑分析儀即時監控不同攪拌強度及鐵錳濃度比條件下以評估氧化後所形成之鐵、錳氧化物顆粒特性，並探討鐵、錳氧化物顆粒特性對於薄膜過濾通量衰減及濾餅阻抗之影響。

本研究結果顯示於相同鐵錳濃度比值下，攪拌強度增加會使得鐵、錳氧化物顆粒粒徑變小；顆粒之碎形維度隨攪拌強度增加而變大。於相同攪拌強度時，氧化物顆粒粒徑、碎形維度隨鐵錳濃度比值增加而變大。然而影響氧化物顆粒生成之主要因子為攪拌強度而非鐵錳濃度比值。另一方面，濾餅所造成之阻抗為影響薄膜過濾通量之關鍵，若形成濾餅之顆粒物質粒徑較大、濾餅結構較為鬆散且較容易壓縮，將造成較高之濾餅阻抗使得通量降低；反之當顆粒物質之粒徑較小、濾餅結構較為緊實者濾餅阻抗較低。此外，鐵錳濃度比值對於濾餅阻抗具有顯著之影響，當鐵錳濃度比

值較高時，所形成之鐵錳氧化物濾餅表面因具有較高之疏水性，使得平均通量降低、造成更嚴重之不可逆積垢。

關鍵字：地下水、鐵、錳、氧化、微過濾



Treatment of Groundwater Containing Fe(II) and Mn(II) by Oxidation and Dead-end Membrane Filtration

Student : Yao-Shian Wang

Advisors : Chin-Pin Huang

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

Abstract

A hybrid oxidation-microfiltration process is commonly used to remove ferric and manganese ions from groundwater through the rejection of ferric and manganese oxide on membrane. In oxidation, the manganese ions are more difficult to be oxidized than iron because they are inactive in water. Then the inoxidized manganese ions are frequently adsorbed in the pore of membrane and then continuously form oxidized particles, which result in a heavy irreversible fouling for membrane filtration. To reduce the irreversible fouling during membrane filtration, the formation of oxidized manganese before membrane filtration is the key to improve the performance of membrane filtration. Therefore, the study aims to investigate the effects of the formation of ferric and manganese oxidized particles on the behavior of membrane filtration in a preoxidation-microfiltration process. Before membrane filtration, the formation of oxidized particles in the solution of different Fe/Mn ratio at various mixing intensity was continuously monitored by a particle sizer to evaluate the effects of mixing on the characteristics of oxidized particles. After that, various solution containing oxidized particles was filtrated by microfiltration to determine the effects of particles properties on flux decline and cake resistance of membrane filtration.

The result showed that the size of oxidized particles in solution containing the same Fe/Mn ratio decrease but the fractal dimension increase when mixing intensity was increased. By

contrast, the size and fractal dimension of oxidized particles increased with increasing Fe/Mn ratio of solution under a constant mixing intensity. However, the particle formation is mainly affected by mixing intensity rather than the Fe/Mn ratio of solution. On the other hand, the cake resistance dominates the flux of membrane filtration. The structure of large oxidized particles is looser and easily compressed, which results in higher specific cake resistance. On the opposite, the small oxidized particles are more compact, which lead to the lower specific cake resistance. Furthermore, the Fe/Mn ratio of solution can influence significantly the cake resistance during membrane filtration. When the oxidized particles with more hydrophobic surfaces in solution of higher Fe/Mn ratio were filtrated by membrane, the average flux was lower. At such condition, the more severe irreversible fouling in membrane filtration also occurred.



Keywords : Groundwater, Iron, Manganese, Oxidation, Microfiltration

致謝

匆匆兩載半的日子，讓我嘗到了生離死別、人情冷暖，或許這是我父親辭世前教我的最後一件事吧。在此我以這本論文摯於我最深愛的父親，謝謝在另一個國度的您對我二十餘年的疼惜、教誨，雖然您無法陪我分享這一份榮耀，但我深信您會為此刻的我感到驕傲，也感謝陪我一起走過風雨的母親及我的親人們，謝謝你們一直在背後支持著我完成我的碩士旅程。

謝謝在碩士的旅途中黃志彬 老師及袁如馨 老師的指導，讓拙劣的我有所長進，明白什麼是做學問的真正態度，也感謝老師的包容，讓我在家人與課業間找尋到平衡點。感謝志麟學長、育俊學長對於我實驗及論文上的指導及協助，讓資質鴦鈍的我茅塞頓開，學習獨立思考、處理問題的能力，並感謝在我需要幫忙的時候伸出援手的各位學長姐們，還要特別感謝協助我完成實驗的學弟妹們，淑如、文美、建文、念妤，有你們的幫忙讓我的實驗變得更為順利，有你們真的很好。此外，也要感謝中正地環的弘昌學長、俊宇學長，謝謝你們的敦促及鼓勵讓我有堅持下去的動力。最後要感謝這一路上陪伴我的如虹，謝謝你讓我的生命充滿更多的繽紛。學世世代即將落幕，真心感謝這段旅程中幫助我的所有人們，感謝你們令我成長、使我茁壯，在此將完成碩士生涯的喜悅與你們分享。

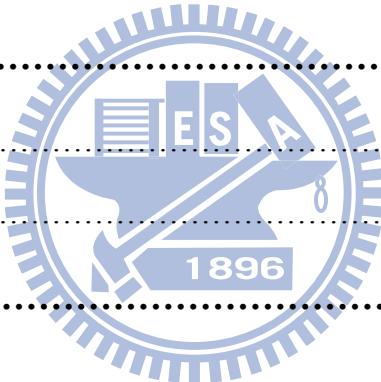
謹誌

九九季冬 于 新竹

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
致謝.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	X
第一章 前言	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 地下水中鐵、錳來源與特性.....	3
2.2 鐵、錳氧化物生成之過程及其特性.....	4
2.3 水體中鐵、錳去除方法.....	7
2.3.1 氧化法.....	8
2.3.2 薄膜處理技術.....	9
2.4 顆粒特性對於薄膜過濾行為之影響.....	13
第三章 研究方法與設備.....	17
3.1 研究方法.....	17
3.2 實驗方法與設備.....	19
3.2.1 人工水樣製備.....	19
3.2.2 分析設備.....	20
3.2.3 薄膜過濾設備.....	22

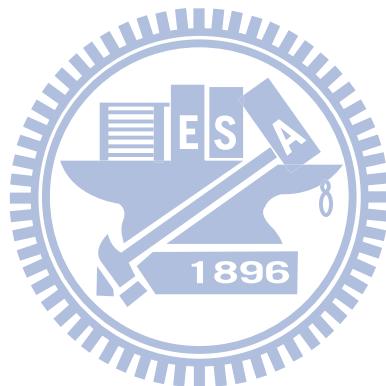
3.3 實驗步驟.....	25
第四章 結果與討論.....	29
4.1 不同攪拌強度對於氧化處理之影響.....	29
4.1.1 氧化後之鐵、錳離子濃度.....	29
4.1.2 氧化後鐵、錳氧化物所形成之顆粒粒徑.....	30
4.1.3 氧化後水質.....	31
4.2 鐵、錳氧化物顆粒特性.....	35
4.3 鐵、錳氧化物顆粒特性對於 MF 薄膜過濾效能之影響.....	39
4.3.1 鐵、錳氧化物結構特性.....	39
4.3.2 鐵、錳氧化物表面特性.....	47
第五章 結論與建議.....	59
5.1 結論.....	59
5.2 建議.....	60
參考文獻.....	61



圖目錄

圖 2-1 鐵隨 pH-Eh 變化物種分佈.....	4
圖 2-2 錳隨 pH-Eh 變化物種分佈.....	5
圖 2-3 錳離子氧化程度對於薄膜積垢之差異 (a)完全氧化 (b)未完全氧化.....	11
圖 2-4 顆粒粒徑與 MF 和 UF 薄膜操作通量衰減之關係.....	13
圖 2-5 顆粒粒徑與孔隙率之關係 (a)粒徑大孔隙率大 (b)粒徑小孔隙率小.....	15
圖 3-1 研究架構流程圖.....	18
圖 3-2 Dead-end 正壓管式薄膜微過濾裝置.....	23
圖 3-3 濾芯及薄膜裝置.....	24
圖 3-4 薄膜過濾及反洗程序 (a)模組濾芯 (b)薄膜固定於濾芯之剖面 (c)過濾後 薄膜被壓縮 (d)薄膜表面形成濾餅 (e)反向氣洗使濾餅卸除.....	28
圖 4-1 置入氧化劑後水樣中鐵、錳離子濃度與時間之關係.....	29
圖 4-2 各種鐵、錳濃度比值及攪拌強度下之粒徑與時間之關係.....	30
圖 4-3 鐵錳濃度比值為 10:0 下攪拌強度與粒徑分佈之關係.....	33
圖 4-4 鐵錳濃度比值為 10:1 下攪拌強度與粒徑分佈之關係.....	33
圖 4-5 鐵錳濃度比值為 10:3 下攪拌強度與粒徑分佈之關係.....	34
圖 4-6 鐵錳濃度比值為 10:0 下攪拌強度對於顆粒粒徑之影響.....	37
圖 4-7 鐵錳濃度比值為 10:1 下攪拌強度對於顆粒粒徑之影響.....	37
圖 4-8 鐵錳濃度比值為 10:3 下攪拌強度對於顆粒粒徑之影響.....	38
圖 4-9 置入氧化劑前後各鐵錳濃度比值、攪拌強度與界達電位之關係.....	38
圖 4-10 鐵錳濃度比值為 10:0 時前氧化攪拌強度所產生之顆粒粒徑與薄 膜比通量之關係.....	41
圖 4-11 鐵錳濃度比值為 10:1 時前氧化攪拌強度所產生之顆粒粒徑與薄 膜比通量之關係.....	41
圖 4-12 鐵錳濃度比值為 10:3 時前氧化攪拌強度所產生之顆粒粒徑與薄 膜比通量之關係.....	42
圖 4-13 鐵錳濃度比值為 10:0 時前氧化攪拌強度所產生之顆粒粒徑對於濾餅比 阻抗之影響.....	42
圖 4-14 鐵錳濃度比值為 10:1 時前氧化攪拌強度所產生之顆粒粒徑對於濾餅比 阻抗之影響.....	43
圖 4-15 鐵錳濃度比值為 10:0 時前氧化攪拌強度所產生之顆粒粒徑對於濾餅比 阻抗之影響.....	43
圖 4-16 顆粒受擠壓貫穿薄膜示意圖.....	46
圖 4-17 前氧化攪拌強度為 $G=200\text{ s}^{-1}$ 下鐵錳濃度比值與反洗後平均通量之關 係.....	48
圖 4-18 前氧化攪拌強度為 $G=400\text{ s}^{-1}$ 下鐵錳濃度比值與反洗後平均通量之關 係.....	48

圖 4-19 前氧化攪拌強度為 $G=600\text{ s}^{-1}$ 下鐵錳濃度比值與反洗後平均通量之關係.....	49
圖 4-20 水樣中鐵錳濃度比值經氧化後薄膜過濾週期對總阻抗之影響($G=200\text{ s}^{-1}$).....	52
圖 4-21 水樣中鐵錳濃度比值經氧化後薄膜過濾週期對總阻抗之影響($G=400\text{ s}^{-1}$).....	52
圖 4-22 水樣中鐵錳濃度比值經氧化後薄膜過濾週期對總阻抗之影響($G=600\text{ s}^{-1}$).....	53
圖 4-23 水樣中鐵錳濃度比值經氧化後薄膜過濾週期對薄膜阻塞阻抗之影響.....	55
圖 4-24 鐵、錳氧化物於不同前氧化攪拌強度下鐵、錳離子經氧化後產生顆粒之掃描式電子顯微鏡照片(含 EDS 分析)(Fe:Mn=10:0).....	56
圖 4-25 鐵、錳氧化物於不同前氧化攪拌強度下鐵、錳離子經氧化後產生顆粒之掃描式電子顯微鏡照片(含 EDS 分析)(Fe:Mn=10:1).....	57
圖 4-26 鐵、錳氧化物於不同前氧化攪拌強度下鐵、錳離子經氧化後產生顆粒之掃描式電子顯微鏡照片(含 EDS 分析)(Fe:Mn=10:3).....	58



表目錄

表 2-1 一般常見淨水場處理地下水之程序.....	7
表 2-2 國內外以薄膜單元處理地下水文獻彙整.....	12
表 4-1 鐵、錳氧化物顆粒最大粒徑與穩定粒徑之比較.....	31
表 4-2 置入氧化劑後之水質參數.....	32
表 4-3 鐵錳濃度比值及前氧化攪拌強度對於顆粒碎形維度之影響.....	44
表 4-4 過膜後濁度去除程度.....	46
表 4-5 各鐵錳濃度比值及前氧化攪拌強度下氧化後所產生之水樣經過濾後總阻 抗組成.....	53
表 4-6 鐵錳濃度比值及前氧化攪拌強度對於濾餅接觸角之影響.....	54



第一章 前言

1.1 研究緣起

地下水乃飲用水之主要來源之一，水質穩定不易受天候影響。然而地下水水中所含鐵、錳離子濃度較地表水源高，雖不會對人體健康造成傷害，卻有觀感之顧慮，例如紅水、黑水等視覺上或是飲用口感上之問題。故去除鐵、錳離子為地下水處理中最重要之課題。

一般淨水場去除地下水中鐵、錳離子多用曝氣塔進行氧化，一方面曝氣去除水體中 CO_2 提高 pH 值，另一方面亦提供氧氣使水中鐵、錳離子氧化成顆粒；亦有添加氧化劑例如高錳酸鉀、次氯酸鹽、臭氧等達到氧化鐵、錳離子之目的。氧化後進入接觸池使鐵、錳之氧化物膠羽長大，最後再進入過濾單元濾除。



近年來由於薄膜技術精進及成本大幅下降，使薄膜單元廣泛應用於淨水與汙水處理。雖然薄膜單元之維護成本較傳統物化處理單元高，然而薄膜單元可有效提升水質且減少空間、化學藥劑以及汙泥處理成本。未來薄膜單元取代傳統物化處理單元將是不可避免之趨勢。

一般使用 MF (Microfiltration) 或 UF (Ultrafiltration) 薄膜單元進行過濾時，由於 MF 或 UF 之過濾機制屬於顆粒篩除，故顆粒特性例如顆粒粒徑、顆粒結構等為影響過膜通量之關鍵。如果顆粒粒徑越大、孔隙率越高，所形成之濾餅比阻抗越小、過膜通量越高；反之則濾餅比阻抗越大，過膜通

量越小。若顆粒結構越鬆散，則越容易被壓縮、孔隙率越低、過膜通量越低；反之，則孔隙率越高、過膜通量越高。而顆粒特性與其顆粒數量、界達電位或所施予之攪拌強度相關。

使用 MF 或 UF 薄膜單元處理地下原水時，必先結合前氧化程序使鐵、錳離子形成氧化物顆粒後再行過濾。但由於錳離子氧化速率較為緩慢，未氧化之錳離子進入薄膜單元後方氧化成顆粒造成不可逆積垢。此外，由於錳氧化物具有自媒催化之能力，故產生不可逆積垢之錳氧化物將繼續催化錳離子，加劇不可逆積垢之程度，進而影響薄膜單元之過濾效能。故錳離子是否完全氧化為影響薄膜單元處理地下水效能之關鍵。

為避免遭受錳離子之干擾，故本研究將於鐵、錳離子完全氧化之條件下，藉由改變攪拌強度及鐵錳濃度比值探討鐵錳氧化物之顆粒特性對於薄膜過濾行為之影響。

1.2 研究目的

1. 於鐵、錳離子完全氧化之條件下，藉由改變不同攪拌強度、不同鐵錳濃度比值探討攪拌強度及鐵錳濃度比值對於顆粒特性包含顆粒粒徑、界達電位、碎形維度之影響。
2. 接續探討藉由不同條件下所形成之鐵、錳氧化物顆粒特性對於薄膜過濾行為包含通量衰減、阻抗特性、濾餅性質等之差異。

第二章 文獻回顧

2.1 地下水中鐵、錳來源與特性

由於地下水中鐵、錳濃度較高，若不處理則會使得水體中之色度與濁度增加並導致水中具有金屬味道而影響其適飲性。若將未處理之地下水用於洗滌家中器具或衣物則會染上鐵、錳氧化物之色澤。此外鐵、錳離子促使水管中微生物繁殖而堵塞管路，當微生物因老化而脫落時，亦將會造成水體中有臭味產生。故去除地下水中鐵、錳離子為淨水場主要目的(Breland *et al.*, 1967)。

鐵、錳為自然環境中相當常見之金屬元素，於地殼中含量甚豐，鐵含量排名第四位，占地殼總元素含量 5%；錳含量排名第十二位，占地殼總元素含量 0.1%。在天然水體中鐵、錳離子來源主要來自岩層中之鐵礦與錳礦。由於地下水偏酸性且溶氧量較低，當鐵礦與錳礦與地下水接觸時，將導致固態鐵、錳變為溶解態溶於地下水中。一般而言水體中鐵含量不超過 10 mg/L 而錳含量不超過 2 mg/L(AWWA, 1971)。

根據行政院環保署環境品質資料倉儲系統於 2009 年國內地下水水質監測之統計資料，國內地下水體中平均鐵含量約為 1.2 mg/L；平均錳含量約為 0.55 mg/L。

2.2 鐵、錳氧化物之生成及其特性

一般而言，於溶氧量較低、較偏酸性之含鐵、錳地下水中，鐵、錳之穩定型態以二價離子態存在，而鐵、錳隨 pH-Eh 變化物種分佈如圖 2-1、2-2 所示。鐵、錳在 pH 值為鹼性、含氧量較高時分別以三價態及四價態為穩定態，通常以 $\text{Fe(OH)}_{3(\text{S})}$ 及 $\text{MnO}_{2(\text{S})}$ 存在，故鐵、錳氧化物必須於鹼性(鐵須於 pH 值大於 6.5、錳為 pH 值大於 9.0)且含氧量高之條件下才能生成，此外，鐵離子之氧化速率較快而錳離子氧化速率較為緩慢。

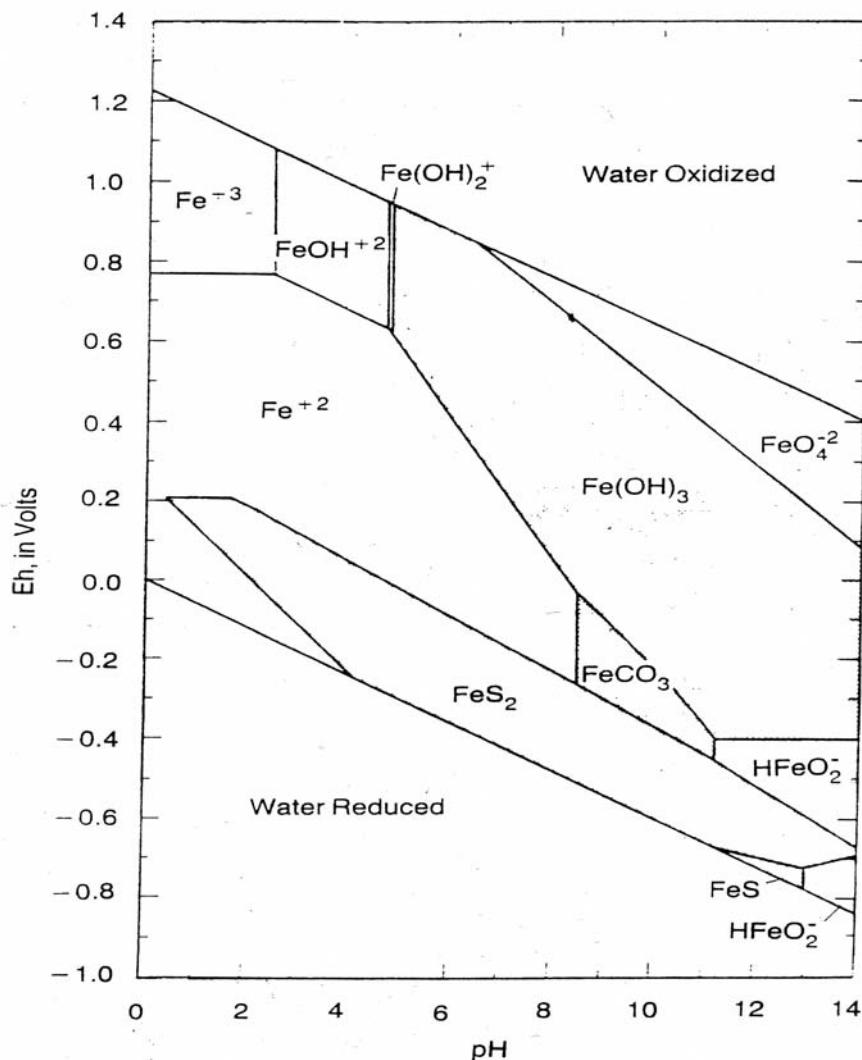


圖 2-1 鐵隨 pH-Eh 變化物種分佈^(Hem, 1970)

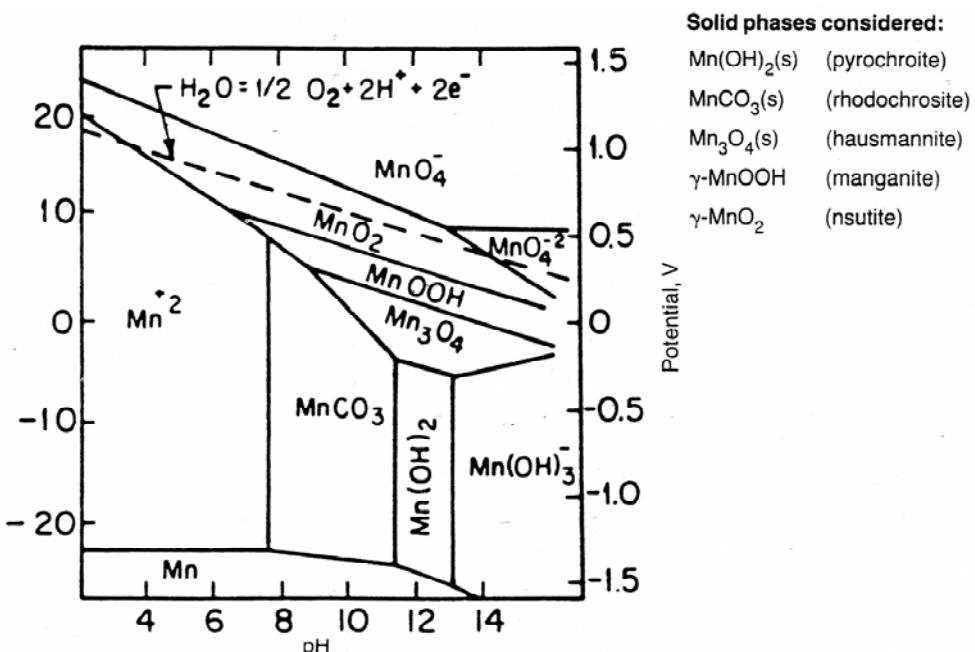


圖 2-2 錳隨 pH-Eh 變化物種分佈 (Stumm *et al.*, 1981)

鐵、錳氧化物包含氧化物、氫氧化物以及水合氧化物等，而這些鐵、錳氧化物主要以結晶態 (Crystalline) 與非結晶態 (Amorphous) 存在，由於鐵、錳氧化物於生成過程中受到外在環境如溫度、壓力、pH 值、氧化還原電位、鐵、錳離子濃度等之影響，而造成其物種及結構之差異。

當鐵、錳氧化物與水分子接觸時，位於氧化物表面位置上之不飽和鍵 M-O-M 進行氫氧化作用 (Hydroxylation)，M 代表鐵、錳氧化物原子。這些官能基再與周遭水分子藉由氫鍵於氧化物表面上形成一層水分子膜，稱之為水合作用 (hydration)。此時氧化物表面上可藉由吸、脫附 H⁺ 或 OH⁻ 使得表面具帶電性，故 H⁺ 與 OH⁻ 為氧化物表面電位之決定離子 (Potential determining ions) (鄭, 1991; Posselt *et al.*, 1968)。

若對於鐵、錳氧化物進行加氫作用 (Protonation) 以及脫氫作用

(Deprotonation)時，將促使鐵、錳氧化物形成兩性 (Amphoteric)物質。此時鐵、錳氧化物之行為類似於雙質子酸，以 $\equiv\text{MOH}_2^+$ 、 $\equiv\text{MOH}$ 以及 $\equiv\text{MO}^-$ 之形式存在。其反應如(1)、(2)式所示。



其中 MOH_2^+ 、 MOH 以及 MO^- 分別代表鐵、錳氧化物表面帶正電性、中性電以及負電性。若系統中 pH 值越低則形成 MOH_2^+ 之潛勢越高，反之若系統中 pH 值越高則形成 MO^- 之潛勢越高。當鐵、錳氧化物表面形成 MOH 較多，此時 MOH_2^+ 等於 MO^- ，故表面電位等於零，此時之 pH 又稱為零電位點(Zero point of charge)以 pH_{zpc} 表示之。

當 pH 大於 pH_{zpc} 時， FeO^- 含量將大於 FeOH_2^+ ，鐵、錳氧化物表面帶負電性，使得氧化物傾向於吸附陽離子。反之，當 pH 小於 pH_{zpc} ， FeO^- 含量將小於 FeOH_2^+ ，鐵、錳氧化物表面帶正電性，傾向於吸附陰離子。故 pH 值對於鐵、錳氧化物之表面性影響甚大。一般而言，鐵氧化物之 pH_{zpc} 約介於 7~9 之間^(金, 2006)；錳氧化物之 pH_{zpc} 約介於 2.8~4.5 之間^(Posselt et al., 1968)。

一般而言，天然水體之 pH 值介於中性範圍之間，故水體中鐵、錳氧化物顆粒表面所帶之電性各有不同，鐵氧化物較偏中性電而錳氧化物帶負電性。若使用薄膜單元處理水體中之鐵、錳氧化物時，由於薄膜本身之 pH_{zpc} 不同，會因顆粒表面之帶電性而產生不同之結果。

2.3 水體中鐵、錳去除方法

由於地下水偏酸性且溶氧量較低，故水中鐵、錳以二價溶解態為穩定態。若水體偏鹼性且溶氧量較高時，水中鐵將以三價固態為穩定態而錳以四價固態為穩定態存在。故曝氣塔能去除地下水中鐵錳離子乃因曝氣可去除水體中 CO_2 以提高 pH 值並可提供氧氣使水中鐵、錳離子氧化成固態穩定態以利過濾單元去除。

一般常見淨水場處理地下水之程序如表 2-1 所示，目前國內小型地下水淨水場大多以「曝氣加砂濾」以及「錳砂濾」進行地下水之處理；部分淨水場於曝氣後會添加混凝劑如氯化鐵，其主因係國內地下水之砷含量較高，需利用混凝沉澱法進行去除^(未, 2009)。



表 2-1 一般常見淨水場處理地下水之程序

(1) 原水 → 曝氣 → 前加氯 → 砂濾 → 消毒
(2) 原水 → 曝氣 / 化學氧化 → MF / UF → 消毒
(3) 原水 → 鐵砂濾 → 錳砂濾 → 消毒
(4) 原水 → NF / RO → 消毒

註：MF：Microfiltration；UF：Ultrafiltration；NF：Nanofiltration；RO：Reverse Osmosis

一般常見去除鐵、錳之方法有氧化法或使用薄膜進行處理。氧化法又可分為曝氣法、氯化法、接觸氧化法等。

2.3.1 氧化法

(1) 曝氣法

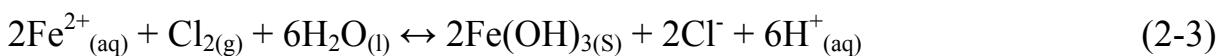
式 2-1、2-2 為曝氣去除鐵離子及錳離子之反應方程式。由於地下水中含有 CO_2 而呈弱酸性，曝氣時可將 CO_2 去除而提高 pH 值以促進鐵離子之氧化。在以曝氣法去除鐵離子時，水體之 pH 值至少需高於 6.5。

錳離子須於 pH 值大於 9 之條件下始能與空氣氧化，若地下水不經攪拌則 pH 值須大於 10.3 方可反應。錳離子氧化時起初為乳白色，逐漸變為暗褐色，最終變成黑色膠羽。以曝氣法去除錳離子時可加入石灰以提高 pH 值使其充分氧化。



(2) 氯化法

以氯氧化鐵、錳離子之方程式如式 2-3、2-4 所示。雖然以氯氧化法氧化二價鐵、錳離子消耗之需氯量較曝氣法之需氯量多，然而氯氣可於 pH 值為 4.0 ~ 5.0 短時間即可完成氧化作用。理論上以氯氣氧化 1 mg/L 二價鐵離子需使用 0.64 mg/L 之氯氣；而氧化 1 mg/L 二價錳離子需 1.29 mg/L 之氯氣。



除了氯氣與氯氣外，亦有人使用 UV 結合 H_2O_2 處理錳離子。Teng *et al.* (2001) 使用高級氧化程序(advanced oxidize processes, AOPs)處理地下水之錳

離子，其利用 UV/H₂O₂，藉由調整照射 UV 光時間以及 pH 值達到降低錳離子濃度之目的。發現當 pH 值為 9.0、H₂O₂ 濃度為 170 mg/L 及 UV 照射時間為 100 hrs 時，錳離子去除率可達 70%；若 pH 值為 9.3 及 UV 照射時間縮減為 50 hrs 時可達到 95%去除率。

(4) 接觸氧化法

含鐵、錳之地下原水通過以錳砂或錳沸石等錳氧化物為濾料之濾床時，水體中之鐵、錳離子會被氧化並過濾去除。錳砂以綠砂 (Green sand) 或人造沸石利用硫酸錳、氯化錳或高錳酸鉀溶液處理而成。其氧化方程式如下：



一般地下水曝氣後之 pH 值可界於中性範圍之內，故水體中之鐵離子較易氧化；然而錳離子氧化之起始 pH 值須大於 9.3，故必須置入氧化劑加速反應進行。故使用氧化法處理地下水之關鍵在於是否能將錳離子完全氧化。若無法將錳離子完全氧化，則錳離子將穿透過濾單元造成黑水之問題。

2.3.2 薄膜處理技術

MF 或 UF 薄膜單元是一種固液分離單元，能將微粒物質阻隔於薄膜表面，有效分離水體中顆粒物質以達到淨水之效果。表 2-2 為國內外以薄膜單元處理地下水文獻彙整。由於地下水中主要含鐵、錳離子，而目前處理地

下水中鐵、錳離子之方式，大多先將鐵、錳離子氧化為顆粒物質，再利用薄膜等方式進行去除，如 Ellis *et al.* (2000) 使用空氣氣曝結合 KMnO_4 氧化地
下水中之鐵、錳離子並使用 MF 進行處理，發現鐵、錳氧化物粒徑範圍介
於 $1.5 \sim 50 \mu\text{m}$ ；薄膜通量衰減程度與透膜壓力有關，透膜壓力越大則衰減
程度越大。此外，天然原水與人工原水之過濾行為相似。

氧化劑除了 H_2O_2 以外，也有人使用前加氯進行氧化。Choo *et al.* (2005)
藉由調整前加氯之劑量觀察鐵、錳離子去除程度，並針對鐵、錳氧化物所
造成之積垢於 UF 薄膜表面形態進行探討。發現當原水中含有 1.0 mg/L 之
鐵離子及 0.5 mg/L 之錳離子時，由於鐵離子氧化速率較快，即使無前加氯
依然有良好之去除效果；然而錳離子之氧化速率較慢，故無前加氯時錳離
子之去除幾乎可忽略。錳離子去除率隨著前加氯劑量增加而提升，在錳離
子含量低於 1.0 mg/L 、前加氯劑量為 3.0 mg/L 時，錳離子去除率可高於
80%，然而當前加氯劑量超過 3.0 mg/L 則錳離子去除率將不會再有明顯增
加。此外，由於錳離子氧化速率較慢，進入薄膜單元始氧化成顆粒，阻塞
於薄膜孔洞內如圖 2-3 所示。且錳氧化物具有自媒催化之能力，會使原先阻
塞於孔洞內之錳氧化物繼續催化錳離子，造成不可逆之積垢。使得薄膜過
濾效能之降低。故錳氧化物被認為是 UF 在前加氯時造成薄膜不可逆積垢之
主要關鍵。

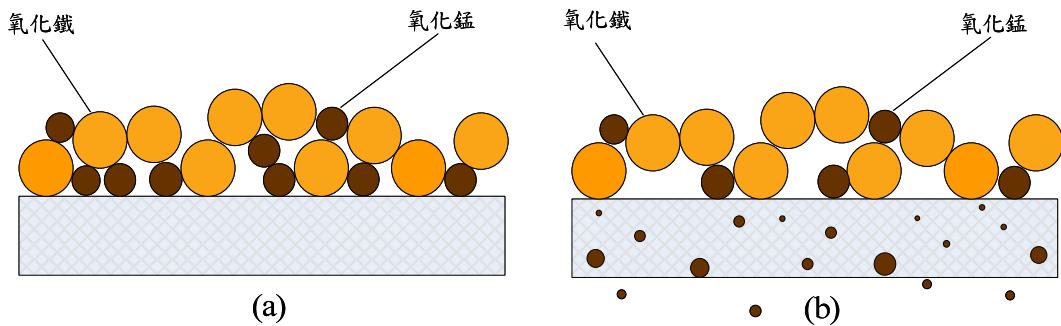


圖 2-3 錳離子氧化程度對於薄膜積垢之差異 (a)完全氧化 (b)未完全氧化

相關研究亦顯示錳氧化物為薄膜積垢之主要物質^(Kaiya et al., 1996 ; Yamamura et al., 2007)與鐵離子去除率遠高於錳離子去除率等。然而錳離子去除率會隨時間增加，除了錳離子氧化速率較慢外，另一原因是由於氧化後之鐵、錳顆粒提供錳離子截留、沉澱、吸附空間以及錳氧化物之自媒催化反應^(Podaru et al. ; 徐, 2008 ; 王, 2009)。

該現象亦於使用薄膜處理地下水場之反沖洗廢水可發現。Dotremont et al. (1999)使用 UF 並結合預沉澱處理地下水反沖洗水，發現若直接使用 UF 過濾，錳離子及砷之去除率可高達 90%以上；若結合預沉澱進行處理，錳離子及砷之去除率僅有 60%左右。主要原因為水體中鐵、錳氧化物顆粒具捕捉、吸附錳離子及砷之功能，預沉澱後使水體中顆粒物質與膠羽大幅減少，無法協助去除錳離子及砷。

表 2-2 國內外以薄膜單元處理地下水文獻彙整

方法	研究結果摘要	Reference
MF	錳為導致薄膜積垢之主要物質。	Kaiya <i>et al.</i> (1996)
氣曝+氧化→MF	天然原水與人工原水經氧化及薄膜過濾後具相同之過濾行為。	Ellis <i>et al.</i> (2000)
前加氯→UF	因錳離子氧化速率較緩慢，進入薄膜孔隙後始形成顆粒，導致不可逆積垢降低通量回復率。	Choo <i>et al.</i> (2005)
沸石前過濾→氧化→沸石過濾 氧化→沸石過濾 →MF	鐵離子去除率皆無差異，可接近 100%；錳離子去除率以沸石過濾者較佳，薄膜較差。	Podaru <i>et al.</i> (2005)
UF	鐵氧化物為薄膜可逆積垢之主要物質；錳氧化物為不可逆積垢之主要物質。	Yamamura <i>et al.</i> (2007)
MF	錳離子去除率遠低於鐵去除率。	徐 (2008)
曝氣 + 前加氯 →MF	錳離子去除率於實驗初期較低，鐵、錳氧化物顆粒提供錳離子截留、吸附與氧化錳離子之空間。	王 (2009)

2.4 顆粒特性對於薄膜過濾行為之影響

UF 及 MF 屬於多孔性薄膜，其主要過濾機制是將顆粒物質阻絕於薄膜表面，故顆粒本身之特性例如顆粒粒徑或是顆粒結構將對於薄膜過濾行為產生一定程度之影響。

一般而言，顆粒粒徑是造成薄膜通量顯著衰減之主因，以粒徑大小將薄膜阻塞分為吸附阻塞(Adsorption blocking)、孔徑阻塞(Pore blocking)和薄膜表面濾餅形成(Cake formation)三種機制，如圖 2-4 所示^(Hong et al., 2005)。

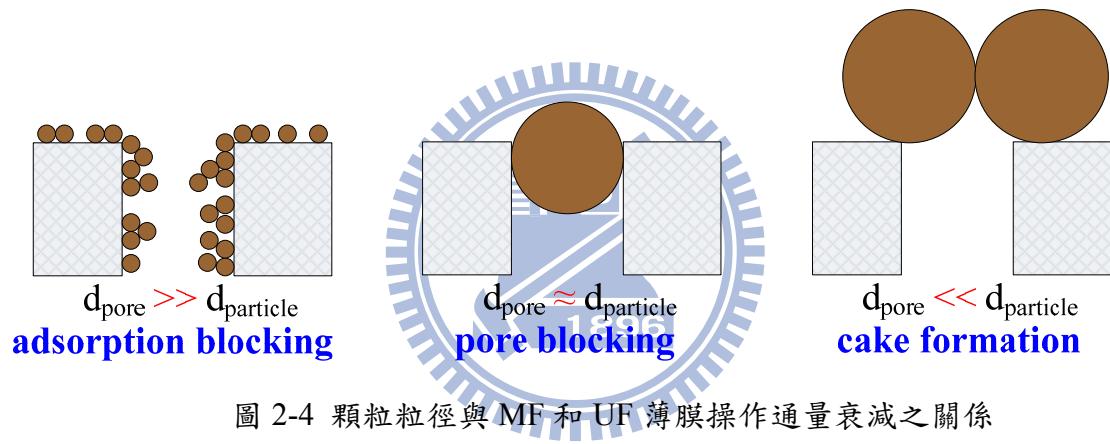


圖 2-4 顆粒粒徑與 MF 和 UF 薄膜操作通量衰減之關係

隨著薄膜操作時間增加，水體中所含小顆粒或溶解性物質會吸附於薄膜孔隙內層，使孔隙受壓縮而改變其原有效半徑，形成吸附阻塞(Adsorption Blocking)；大顆粒物質將會阻塞孔洞，導致薄膜有效過濾面積減少，造成孔徑阻塞(Pore blocking)，當許多大顆粒物質沉積於薄膜表面時，會於薄膜表面形成濾餅(Cake formation)，使欲通過薄膜之溶液受阻，進而降低產水率。而顆粒粒徑與所施予之攪拌強度相關，若攪拌強度較弱則粒徑較大；反之則較小^(Bizi et al., 2008)。

對於 MF 或 UF 薄膜而言，因其過濾機制是以顆粒篩除為主，故過濾過程中薄膜之總阻抗(R_t)主要由薄膜初始阻抗、濾餅阻抗和內孔洞阻塞阻抗所造成，故薄膜通量可表示為(1)式：

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c + R_f)} \quad (1)$$

式中 ΔP 為過膜壓力 (Transmembrane pressure ; TMP)(Pa)； R_m (Intrinsic membrane resistance)為薄膜本身初始之阻抗 (m^{-1})； R_c 為薄膜表面濾餅之阻抗； R_f 為薄膜因不可逆吸附 (Irreversible adsorption)和孔洞阻塞 (Pore blocking)積垢現象所產生之阻抗(m^{-1})^(Lee et al., 2000)，其中濾餅阻抗佔總阻抗比例最高。

濾餅阻抗 R_c 、濾餅比阻抗 α (每單位厚度濾餅之阻力， $m \cdot kg^{-1}$)與薄膜表面濾餅質量 M 之關係能以(2)式表示：

$$R_c = \frac{\alpha M}{A_m} = \frac{\alpha V C_b}{A_m} \quad (2)$$

式中 A_m 代表薄膜面積； V 表累積過濾液之體積； C_b 為顆粒濃度； α 為濾餅之比阻抗。一般而言濾餅之比阻抗可由實驗決定，在 $TMP(\Delta p)$ 固定之條件下可藉由(3)式求得。

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_m}{A_m \Delta P} + \frac{\alpha \mu C_b}{2 A_m^2 \Delta P} V \quad (3)$$

此外比阻抗亦可由 Kozeny-Carman 公式求出比阻抗之理論值如(4)式所示 (Lee et al., 2000)：

$$a_c = \frac{36 \kappa (1 - \varepsilon_c)}{\rho_p d_p^2 \varepsilon_c^3} \quad (4)$$

式中 ε_c 為濾餅之孔隙率 (Porosity)； ρ_p 為沈澱顆粒之密度； d_p 為沈澱顆粒直徑； κ 為 Kozeny 經驗常數。由上式可知：

若顆粒粒徑(d_p)越小，其濾餅所造成之阻抗將會越大，若濾餅主要由大顆粒組成則其濾餅阻抗將會較小，獲得較佳之薄膜通量。若濾餅孔隙率 (ε_c) 較高，則比阻抗較低，使得濾餅過濾通量較高；濾餅孔隙率較低，則濾餅比阻抗提高，使得濾餅過濾通量降低。如圖 2-5 所示。然而 Bizi *et al.* (2008) 研究發現並非顆粒粒徑越大，孔隙率就越高、比阻抗就越低，而是存在著最佳區間。即表示於最佳區間內方可獲得最佳之薄膜通量。

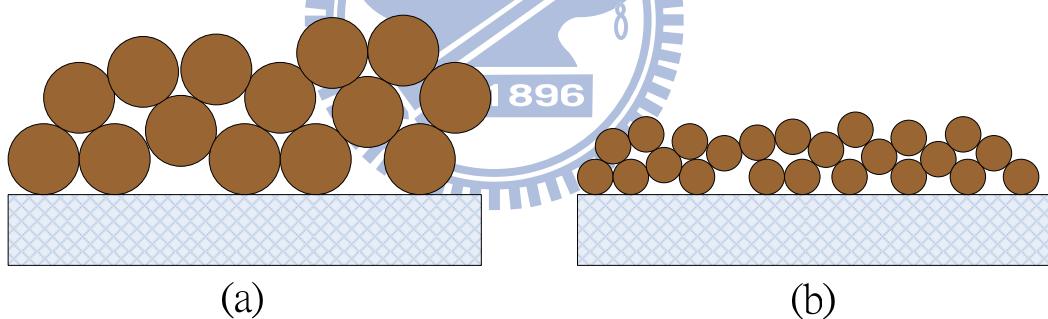


圖 2-5 顆粒粒徑與孔隙率之關係 (a)粒徑大孔隙率大 (b)粒徑小孔隙率小

上述理論之前提是假設顆粒物質為剛性顆粒，結構緊實、不易變形，然而並非所有顆粒物質結構緻密程度皆相同，必須將碎形維度納入評估之因子，碎形維度愈大表示顆粒越緊密，形狀越接近於球形；反之則表示顆粒越鬆散，形狀越接近於線狀，而修正後之 Kozeny-Carman 公式如(5)式所示：

$$\alpha_c \propto \frac{1}{(d_a/d_p)^{3-D_f} \times (1 - (d_a/d_p)^{D_f-3})^3} \quad (5)$$

式中 α_c 為濾餅比阻抗； d_a 為顆粒初始粒徑； d_p 為顆粒聚集後之粒徑； D_f 為碎形維度。由上式可知：當碎形維度越大時，於過濾過程中濾餅比阻抗值越低；反之，當碎形維度越小則濾餅比阻抗越高^(Guan et al., 2001; Lee et al., 2005)。而濾餅比阻抗值與濾餅之孔隙率相關，然而無法直接於實驗中量測濾餅之孔隙率，故 Chudacek et al. (1984) 提出濾餅壓密性指標 (Compressibility index)，其計算公式如(6)式所示：

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \Delta P^n \quad (6)$$

其中 α 為濾餅比阻抗 ($m \cdot kg^{-1}$)； α_0 為單位壓力下濾餅比阻抗 ($m \cdot kg^{-1} \cdot bar$)； ΔP 為過膜壓力 (Pa)； n 為濾餅壓密係數。

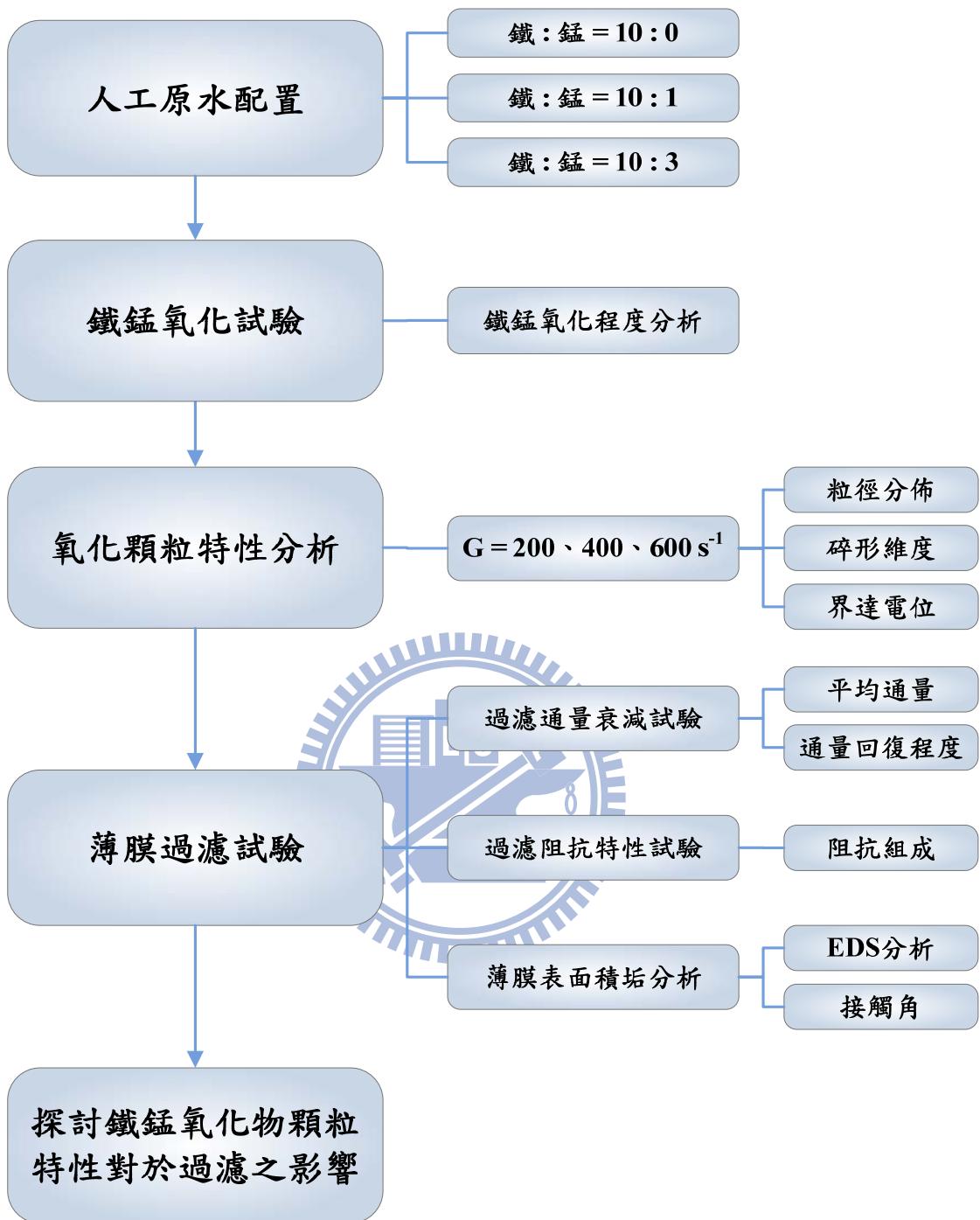
壓密性指標係指濾餅之壓縮性，若濾餅之壓密性指標較大，則代表其濾餅較為緊實且孔隙率較小，故濾餅比阻抗較大，反之濾餅壓密性指標較小則代表濾餅不易壓密，故孔隙率較大且濾餅比阻抗較低。而濾餅之壓縮性以濾餅壓密係數(n)表示， n 值介於 0 ~ 1 之間， n 值越接近 1 表示濾餅越容易被壓縮，濾餅過濾能力較差； n 值越接近 0 則代表濾餅越不易被壓縮，濾餅過濾能力較佳。

第三章 研究方法與設備

3.1 研究方法

本研究之實驗架構流程圖如圖 3-1 所示，本研究探討不同攪拌強度及鐵、錳離子濃度比例對於鐵、錳氧化物顆粒特性之影響，包括顆粒之粒徑分佈、碎形維度、界達電位等，並藉由物理與化學觀點探討不同條件下之鐵、錳氧化物顆粒特性與薄膜通量衰減之關係。

首先進行不同鐵錳濃度比值原水之配置，依照不同鐵錳濃度比值置入所需之鐵、錳離子劑量，再藉由調整攪拌強度 ($G=200, 400, 600 \text{ s}^{-1}$) 探討不同攪拌強度對於顆粒特性之影響。最後進行薄膜過濾，朱氏(2009) 利用不同材質之 MF 薄膜處理國內地下水淨水場之反沖洗水，發現薄膜材質為 PP (Polypropylene)、孔徑 $0.7 \mu\text{m}$ 之親水膜平均通量較高，且過濾水之濁度可低於 0.5 NTU，故本研究使用材質為 PP、孔徑為 $0.7 \mu\text{m}$ 之親水膜，比較不同鐵錳濃度比值、不同攪拌強度條件下其過濾行為之差異，並進行薄膜積垢之分析以探討薄膜通量衰減之主因。



3.2 實驗方法與設備

3.2.1 人工水樣製備

本研究以人工水樣模擬地下水，藉以屏除有機物對於鐵、錳氧化物顆粒特性包含顆粒粒徑、界達電位或是過膜通量之干擾。人工水樣使用自來水當作基底且離子強度由自來水所提供之離子強度，水樣中將添加 100 mg/L 之鈣離子及 20 mg/L 之鎂離子當作水樣中硬度之來源。鐵錳離子標準液及人工水樣之配置如下：

(1) 鐵、錳離子標準液

本研究使用 J.T. Baker 所生產之 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 為鐵離子來源；J.T. Baker 所生產之 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 為錳離子來源。取 35 克 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶於一升 DI 水中；50 克 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶於一升 DI 水中，並以硝酸將 pH 值控制於 2 以下，即可完成 10K mg/L 之鐵離子標準液及 20K mg/L 之錳離子標準液。

(2) 鈣、鎂離子

本研究使用 J.T. Baker 所生產之 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 為鈣離子來源；Mallinckrodt 所生產之 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 為鎂離子來源。取 22 克 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 與 12.3 克 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 備用。

(3) 人工原水配置

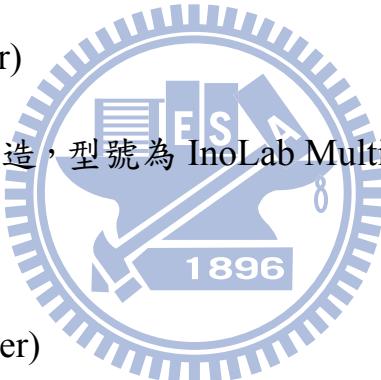
取 60 升自來水並加入 22 克 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 與 12.3 克 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 攪拌均勻使其完全溶解。後再加入鐵離子標準液 60 mL (配置後為 10 mg/L) 並

依鐵錳濃度比值加入適當之錳離子標準液 (1 mg/L 則加入 6 mL ; 3 mg/L 則加入 18 mL) 即可完成人工原水之配置。為了後續討論之方便，以下當鐵錳濃度比值為 10:0 (Fe:Mn=10:0) 時，則代表鐵離子濃度為 10 mg/L，且無錳離子存在於水樣中；當鐵離子濃度為 10 mg/L 而錳離子濃度為 1 mg/L 時稱為鐵錳濃度比值為 10:1 (Fe:Mn=10:1)；當鐵離子濃度為 10 mg/L 而錳離子濃度為 3 mg/L 時稱為鐵錳濃度比值為 10:3 (Fe:Mn=10:3)。

3.2.2 分析設備

(1) 酸鹼度計 (pH meter)

由 WTW 公司所製造，型號為 InoLab Multi Level 1，可同時測量導電度和 pH 值。



(2) 濁度計 (Turbidimeter)

由 WTW 公司所製造，型號為 Turb555，以鎢絲燈管作為光源，量測顆粒對光線之散射程度求得濁度值。其偵測範圍為 0.02 ~ 1750 NTU。

(3) 小角度雷射光散射粒徑分析儀 (Small-angle laser light scattering instrument)

由 Malvern 公司所製造，型號為 Mastersizer 2000，其偵測原理乃利用氮氣紅光雷射配合藍光雷射穿過一組反傳立葉鏡頭再透過水樣中之顆粒，經過多角度偵測器量測出粒徑分佈範圍，其適用顆粒濃度較高之水樣且可測得粒徑範圍介於 0.02 ~ 2,000 μm 之間。

顆粒之碎形維度可利用該儀器之數據，搭配公式求得，碎形維度通常以 D_f 代表，其範圍介於 1~3 之間，若 D_f 值愈大表示顆粒越緊密，形狀越接近於球形，沉降性越佳；反之則表示顆粒越鬆散，形狀越接近於線狀，故碎形維度可能為影響過濾效率因素之一。

碎形維度之計算方法為一經驗公式，假設氮氣雷射通過水樣時，其散射光強度為 I ， n 為流體之折射率， λ 為雷射光於真空下之波長，則散射波長之無因次係數 Q 為 $Q = \frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda}$ ，且 I 與 Q 之關係為 $I(Q)\propto Q^{-D_f}$ ，碎形維度(D_f)即可由 $\log I(Q)$ 與 $\log Q$ 圖形之斜率求得，其中 Q 之範圍須於 10^{-3} 至 4.5×10^{-4} 之間求得較為正確^(Lin et al, 1989)。

(4) 動態雷射光奈米顆粒/界面電位儀及分子量量測儀 (Zeta-sizer)

由英國 Malvern 公司所製造，型號為 Zetasizer nano ZS，其可偵測之顆粒粒徑範圍為 0.6~6000 nm；界達電位所能分析範圍為粒徑介於 3 nm~10 μm 之顆粒。

(5) 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-OES)

由法國製造、臺灣昇航公司代理，型號為 Jobin-Yvon JY24，以連續式 (Sequential) 偵測，通入氣體為 Ar (6 L/min)，使用氮氣氣體純度為 99.99%，用以量測水體中之鐵、錳離子濃度。偵測鐵及錳之波長分別為 259.940 nm 及 257.610 nm，分析時所配製之鐵濃度檢量線為 0~10 mg/L as Fe；錳之濃度檢量線為 0~10 mg/L as Mn，其 R^2 值高於 0.995 以上。

(6) 場發射槍掃描式電子顯微鏡與能量分佈光譜儀 (SEM & EDS)

由日本 JEOL 公司所製造，型號為 JSM-6330F，其偵測原理主要是藉由電子槍經 0.5 kV ~ 30 kV 電壓加速所產生之電子束，經過電子光學系統後使電子束集中照射於樣品表面，再利用掃描線圈偏折電子束藉以對樣品進行二維空間之掃描，此時陰極射線管 (CRT) 亦同步進行掃描。電子束與樣品相互作用後會激發出二次電子與反射電子，這些電子被偵測器偵測到後，經過訊號放大再傳至 CRT，其亮度與對比度將根據 CRT 所偵測到之訊號而有所改變，進而顯示樣品表面之影像，同時可使用能量分佈光譜儀 (EDS) 分析樣品表面所釋放出之特性 X 光，藉以定性及定量樣品表面之化學元素，由於薄膜不具導電性，故進行分析前須對於樣品進行 80 秒之鍍金處理。

(7) 接觸角分析儀 (Contact Angle Analyzer)

由 Sindatek 公司製造，型號為 Model 100，可量測樣品表面之動靜態接觸角、液體表面張力等，而本研究量測樣品表面之靜態接觸角，首先使微量注射器於針頭前端形成一定量之水滴後，將樣品放置於樣品載台並上升使樣品及水滴接觸，再將載台下降至量測位置進行接觸角之測量，當水滴與樣品接觸時，水滴將與樣品表面形成一個夾角，而此角度即為樣品之靜態接觸角。

3.2.3 薄膜過濾設備

Dead-end 正壓管式薄膜微過濾設備，使用之設備包含空氣壓縮機、抽水幫浦、過濾器（含濾芯）、攪拌器、電子天平及電腦。整體設備如圖 3-2 所示。

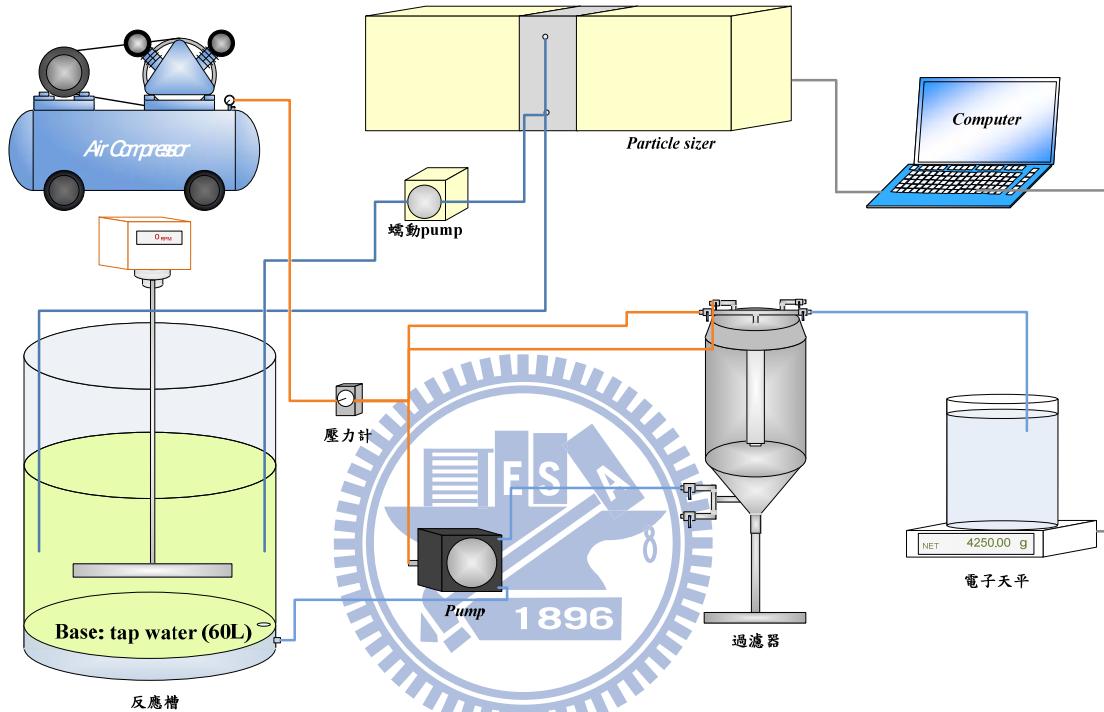


圖 3-2 Dead-end 正壓管式薄膜微過濾裝置

(1) 過濾器及薄膜

半徑 1.5 cm、高度 16 cm 之圓柱體，內部裝設一濾芯，濾芯半徑 1.5 cm、高度 16 cm。本研究使用之薄膜材質為聚丙烯 (Polypropylene, PP)、其孔徑為 0.7 μm ，薄膜包覆於濾芯表面過濾水質，薄膜撐開時為半徑 1.5 cm、高度 14 cm、其有效過濾面積為 0.012 m^2 ，濾芯及薄膜裝置如圖 3-3 所示。



圖 3-3 濾芯及薄膜裝置

(2) 空氣壓縮機

為風力牌空氣壓縮機，型號為 MT-211，容量為 10 L，壓力上限為 8 kg/cm²，共 3/4 匹馬力，最大轉速為 1740 rpm，使用電力 110V，頻率為 60 Hz。

(3) 電子天平

由 Precisa 公司所製造，型號為 XS 4250C，載重範圍介於 0.5g ~ 4,250g，使用時可與電腦連線，將量測結果即時輸出至電腦記錄。

(4) 電腦

為筆記型電腦，利用 Precisa 軟體與電子天平連線，用以即時記錄並儲存電子天平之量測結果。

3.3 實驗步驟

1. 薄膜前處理

薄膜需先以 DI 水浸泡 24 個小時以上始可使用。

2. 清水過濾試驗

薄膜需進行前處理方得使用。過濾試驗前須先過濾 4000 mL 之清水洗去薄膜上所殘留之有機物再以清水進行試驗，藉以清水過濾試驗瞭解系統運轉情況及薄膜之初始通量。試驗步驟如下：

- (1) 將前處理完之薄膜固定至濾芯，並裝置於過濾模組內。
- (2) 於反應槽灌注 120 L 之清水備用。
- (3) 開啟電子天平與電腦連線並歸零。
- (4) 檢查測試之壓力、管路、閥件設置是否正常。
- (5) 前過濾 4000 mL 清水洗去薄膜上所殘留之有機物。
- (6) 記錄過濾時間 30 分鐘所累積之濾液體積。

3. 前氧化試驗

- (1) 於反應槽中灌注 60 L 之自來水進行人工原水之配置。
- (2) 利用小角度雷射光散射粒徑分析儀與電腦連線即時監測水體中粒徑之變化。
- (3) 調整試驗所需攪拌強度 $G=200 \text{ s}^{-1}$ (89 rpm)、 $G=400 \text{ s}^{-1}$ (141 rpm)、 $G=600 \text{ s}^{-1}$ (185 rpm)。

(4) 置入次氯酸鈉 40 mg/L 並依所需之攪拌強度持續攪拌 30 分鐘，觀測水樣中顆粒粒徑之變化且同步進行 ICP 樣品之取樣。(本試驗之理論次氯酸鈉劑量約為 10.8 mg/L，由於本試驗須確保鐵、錳離子皆完全氧化，故次氯酸鈉之添加劑量定於 40 mg/L 藉其高濃度一方面增加氧化反應之進行、一方面提高 pH 值幫助錳離子氧化以達到完全氧化之目的。)

4. 原水過濾試驗

- (1) 於反應槽中灌注 60 L 之自來水進行人工原水之配置。
- (2) 利用小角度雷射光散射粒徑分析儀與電腦連線即時監測水體中粒徑之變化。
- (3) 調整試驗所需攪拌強度 $G=200 \text{ s}^{-1}$ (89 rpm)、 $G=400 \text{ s}^{-1}$ (141 rpm)、 $G=600 \text{ s}^{-1}$ (185 rpm)，待攪拌器轉速穩定後置入次氯酸鈉 40 mg/L，攪拌 1.5 分鐘後將轉速調降至 30 rpm (40 s⁻¹)，使所形成之顆粒均勻懸浮於反應槽中。由於本研究為機械式攪拌，其攪拌強度可由式(1)求得。

$$G = \sqrt{\frac{C \sum A v^3}{2\gamma \cdot V}} \quad (1)$$

其中 C 為攪拌係數；A 為槳葉面積 (m²)；v 為槳葉攪拌時之角速度 (m·s⁻¹)； γ 為水樣之運動黏滯係數 (m²·s⁻¹)；V 為水樣之體積 (m³)。

由上式可知攪拌強度與水樣之體積相關，固定攪拌轉速時，若水樣

體積較少則攪拌強度較強，反之則較弱，而過濾試驗進行時，反應槽之水樣體積會隨著時間逐漸減少，使得攪拌強度變大，為瞭解其顆粒粒徑是否會因體積減少而產生變化，故過濾時須持續監測反應槽中之顆粒粒徑。

- (4) 開啟電子天平與電腦連線並歸零。
- (5) 檢查測試之壓力、管路、閥件設置是否正常。
- (6) 置入次氯酸鈉 5 分鐘後，開始進行原水過濾試驗。記錄過濾時間 30 分鐘所累積之濾液體積並進行濾後水質參數之量測。
- (7) 過濾 30 分鐘後進行物理反洗（氣洗）。

4. 薄膜反洗



本研究使用之模組濾芯為特殊設計¹³，其剖面成梅花狀，於反洗時可提供較大之空間將濾餅卸除，薄膜過濾及反洗程序如圖 3-4 所示。前處理完之薄膜固定於濾芯後開始過濾，此時薄膜會因擠壓而剖面形成梅花狀。經長時間過濾後薄膜表面將會形成濾餅使通量衰減，故需進行反洗。本模組之反洗方式為氣洗，將空氣打入濾芯中撐開薄膜，將截留於薄膜上之濾餅卸除。本實驗之反洗次數固定為 10 次。

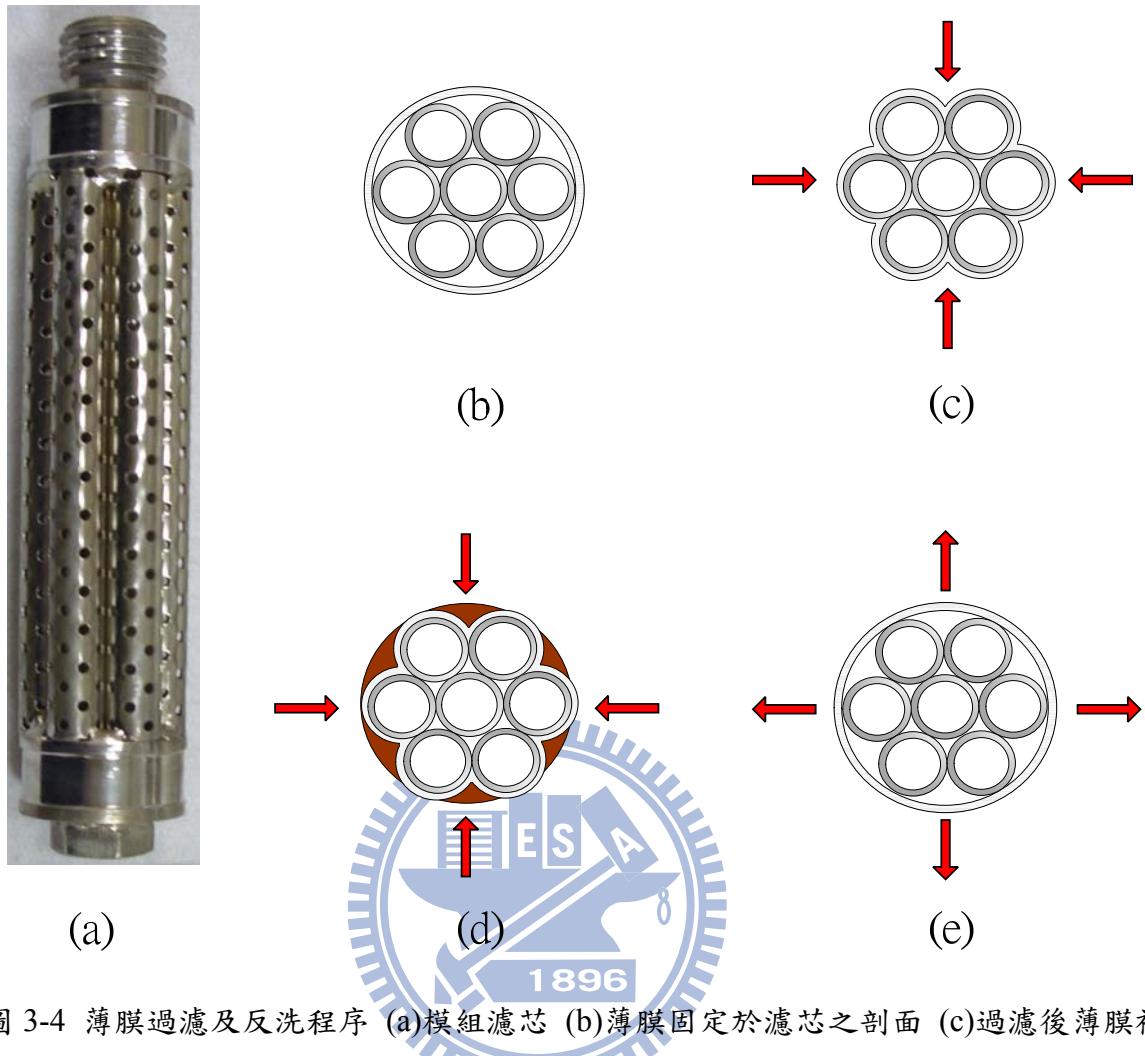


圖 3-4 薄膜過濾及反洗程序 (a)模組濾芯 (b)薄膜固定於濾芯之剖面 (c)過濾後薄膜被壓縮 (d)薄膜表面形成濾餅 (e)反向氣洗使濾餅卸除

第四章 結果與討論

4.1 不同攪拌強度對於氧化處理之影響

4.1.1 氧化後之鐵、錳離子濃度

Choo *et al.* (2005) 指出錳離子氧化速率較為緩慢，進入薄膜單元始氧化成顆粒，阻塞於薄膜孔洞中而造成不可逆之積垢，導致薄膜過濾效能降低，故為了屏除錳離子之干擾，須先確定鐵、錳離子皆完全氧化後方能進入薄膜單元。

本研究所選用之氧化劑為次氯酸鈉，添加氧化劑 40 mg/L 並於各種攪拌強度下攪拌一分鐘後，鐵、錳離子濃度所剩無幾（如圖 4-1 所示），表示攪拌一分鐘後多數鐵、錳離子已氧化成顆粒物質；當氧化劑置入後兩分鐘，鐵、錳離子已完全氧化。代表氧化兩分鐘後水樣中已無錳離子存在而造成薄膜不可逆之積垢。

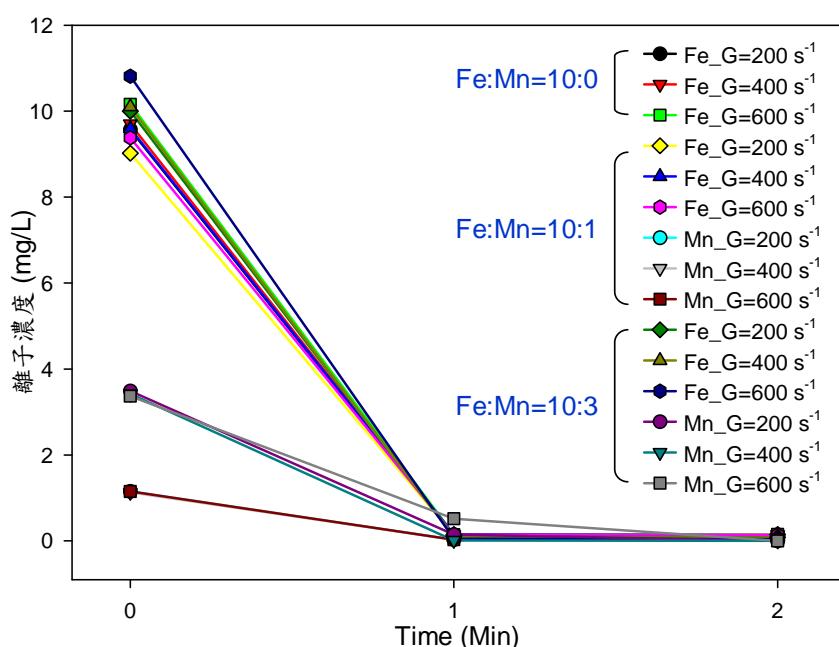


圖 4-1 置入氧化劑後水樣中鐵、錳離子濃度與時間之關係

4.1.2 氧化後鐵、錳氧化物所形成之顆粒粒徑

各種鐵錳濃度比值、攪拌強度與顆粒粒徑之關係由圖 4-2 所示，當置入次氯酸鈉約 1.5 分鐘後，鐵、錳氧化物顆粒粒徑生長至最大值，然而若持續以相同攪拌強度進行攪拌，則顆粒開始破碎直到粒徑穩定。表 4-1 為鐵、錳氧化物顆粒最大粒徑 ($d_{50\text{-max}}$) 及穩定粒徑 ($d_{50\text{-stable}}$) 之比較，結果顯示顆粒最大粒徑與鐵錳濃度比值及施予之攪拌強度皆有關係，當鐵錳濃度比值越大則粒徑越大、攪拌強度越強則粒徑越小；顆粒穩定粒徑僅與攪拌強度有關，換言之，不論顆粒最大粒徑或是穩定粒徑皆會受到攪拌強度之影響。然而顆粒粒徑不斷改變將造成後續過濾試驗之誤差，故後續過濾試驗所配置之人工原水當置入氧化劑並攪拌 1.5 分鐘後，隨即調整攪拌強度為 40 s^{-1} ，藉以維持顆粒粒徑之穩定。

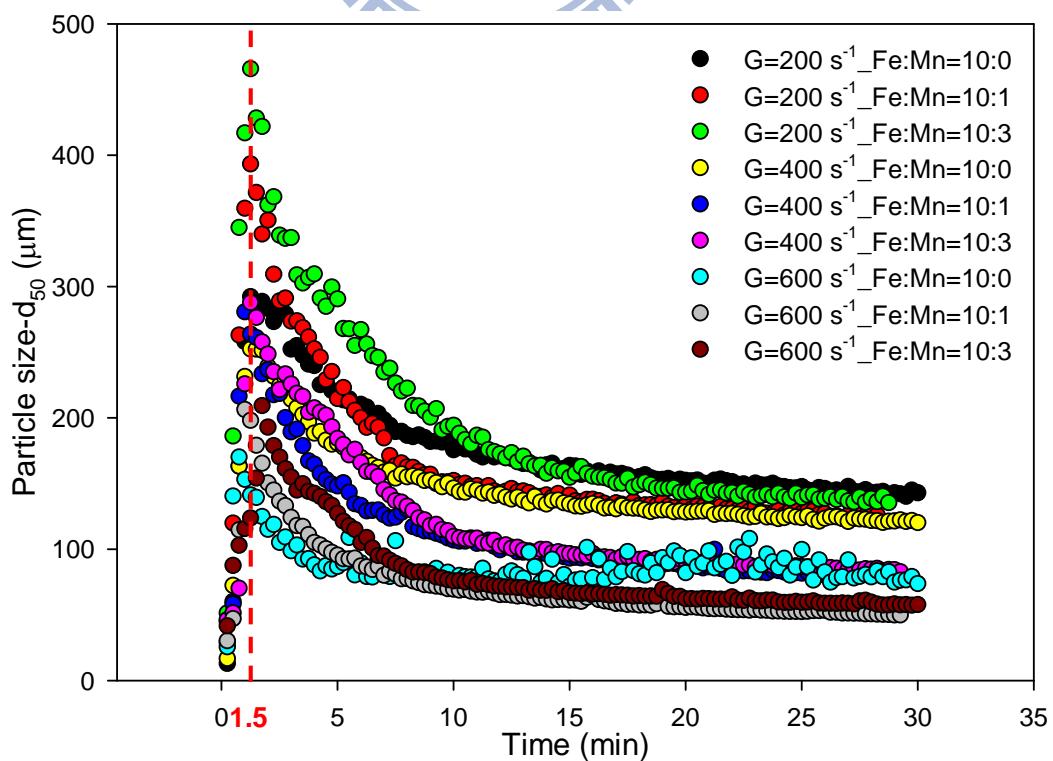


圖 4-2 各種鐵、錳濃度比值及攪拌強度下之粒徑與時間之關係

表 4-1 鐵、錳氧化物顆粒最大粒徑與穩定粒徑之比較

比值 G 值	G=200 s ⁻¹		G=400 s ⁻¹		G=600 s ⁻¹	
	d _{50-max} (μm)	d _{50-stable} (μm)	d _{50-max} (μm)	d _{50-stable} (μm)	d _{50-max} (μm)	d _{50-stable} (μm)
Fe:Mn=10:0	293.33	143.39	252.38	121.69	139.43	83.63
Fe:Mn=10:1	371.69	126.01	261.09	80.61	179.14	50.60
Fe:Mn=10:3	428.43	136.28	276.54	85.51	192.93	57.68

註：d_{50-max}：顆粒最大粒徑；d_{50-stable}：顆粒穩定粒徑

4.1.3 氧化後水質

表 4-2 為置入氧化劑後之各水質參數，pH 值介於 7.5~7.8，濁度為 8.23 ~ 15.47 NTU。當氧化劑置入後五分鐘，鐵、錳氧化物之粒徑分佈經小角度雷射光散射粒徑分析儀量測結果如圖 4-3 ~ 5 所示，橫軸為顆粒粒徑之範圍；縱軸為於該粒徑範圍下所佔之百分比，於鐵錳濃度比值為 10:0 之條件下，其粒徑分佈範圍介於 11.48 ~ 1445.44 μm、d₅₀(Median diameter)粒徑介於 193.60 ~ 429.78 μm 鐵錳濃度比值為 10:1 時，其粒徑分佈範圍介於 11.48 ~ 1096.48 μm，d₅₀粒徑介於 219.16 ~ 338.26 μm；鐵錳濃度比值為 10:3 時，其粒徑分佈範圍介於 11.48 ~ 2187.76 μm，d₅₀粒徑介於 307.64 ~ 488.68 μm。

DSI (Distribution spreading index) 為判別顆粒粒徑分佈集散程度之指標。其公式如(1)式所示。

$$DSI = \frac{(d_{90} - d_{10})}{2d_{50}} \quad (1)$$

若 DSI 值越大，表示粒徑分佈較為集中；反之，若 DSI 值越小，則粒徑分佈較為分散，由下表可知，當鐵錳濃度比值為 10:0 時，其 DSI 介於 0.82 ~ 0.84

之間；鐵錳濃度比值為 10:1 時，DSI 介於 0.83 ~ 0.85；鐵錳濃度比值為 10:3 時，DSI 介於 0.81 ~ 0.84，換言之，於本研究中之粒徑分佈皆於 0.8 以上，故粒徑分佈較為集中且各比例間集中程度相當。

然而本研究之粒徑範圍與 Ellis *et al.* (2000) 之鐵、錳氧化物粒徑範圍差異甚大 (1.5 ~ 50 μm)，其主因是該研究進行粒徑分析時，為防止鐵、錳氧化物產生膠凝作用，故將攪拌器之轉速維持於 2000 rpm，而本研究當粒徑成長至最大值後，隨即將轉速調整至 30 rpm 防止顆粒沉澱而影響後續過濾試驗之進行，並非抵抗膠凝作用，此外，本實驗目的是為了形成不同粒徑大小之顆粒，藉以瞭解其粒徑特性對於薄膜過濾行為之影響。故兩者之粒徑方有如此大之差異。



表 4-2 置入氧化劑後之水質參數

參數 \ 比值	Fe:Mn=10:0			Fe:Mn=10:1			Fe:Mn=10:3		
攪拌強度 (s^{-1})	200	400	600	200	400	600	200	400	600
pH 值	7.8			7.6			7.5		
濁度(NTU)	8.23 ~ 11.40			8.46 ~ 12.40			13.47 ~ 15.47		
d_{50} size (μm)	429.78	247.99	193.60	338.26	256.85	219.16	488.68	335.73	307.64
DSI	0.84	0.82	0.83	0.85	0.83	0.83	0.81	0.84	0.81

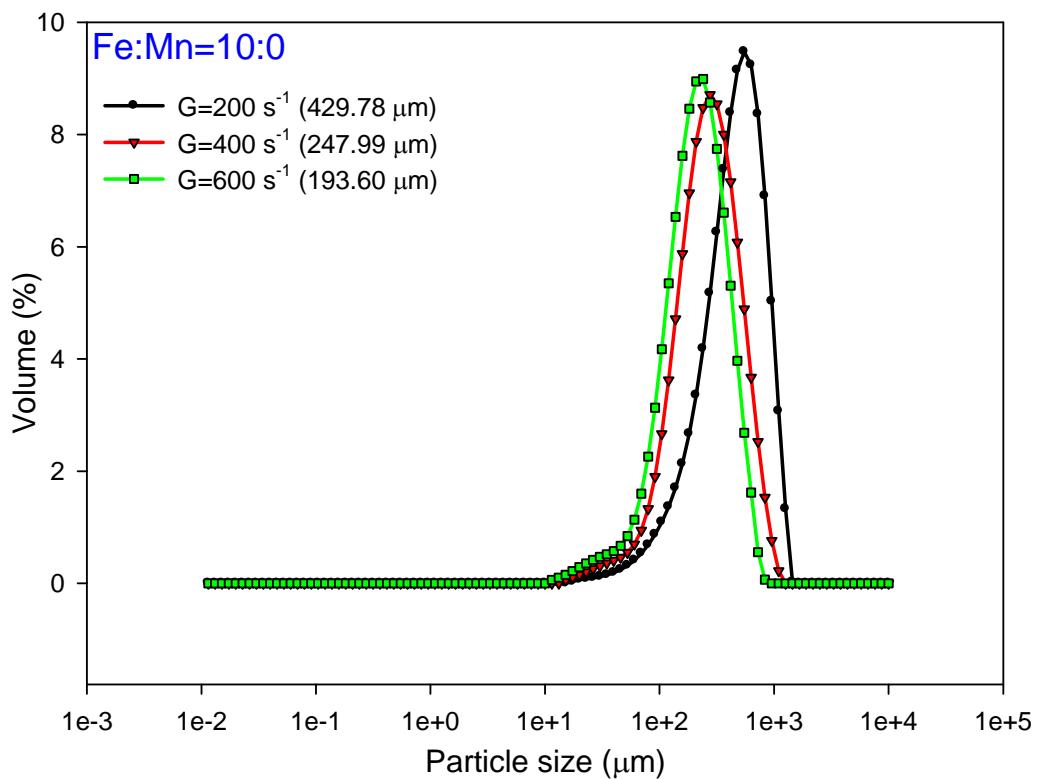


圖 4-3 鐵錳濃度比值為 10:0 下攪拌強度與粒徑分佈之關係

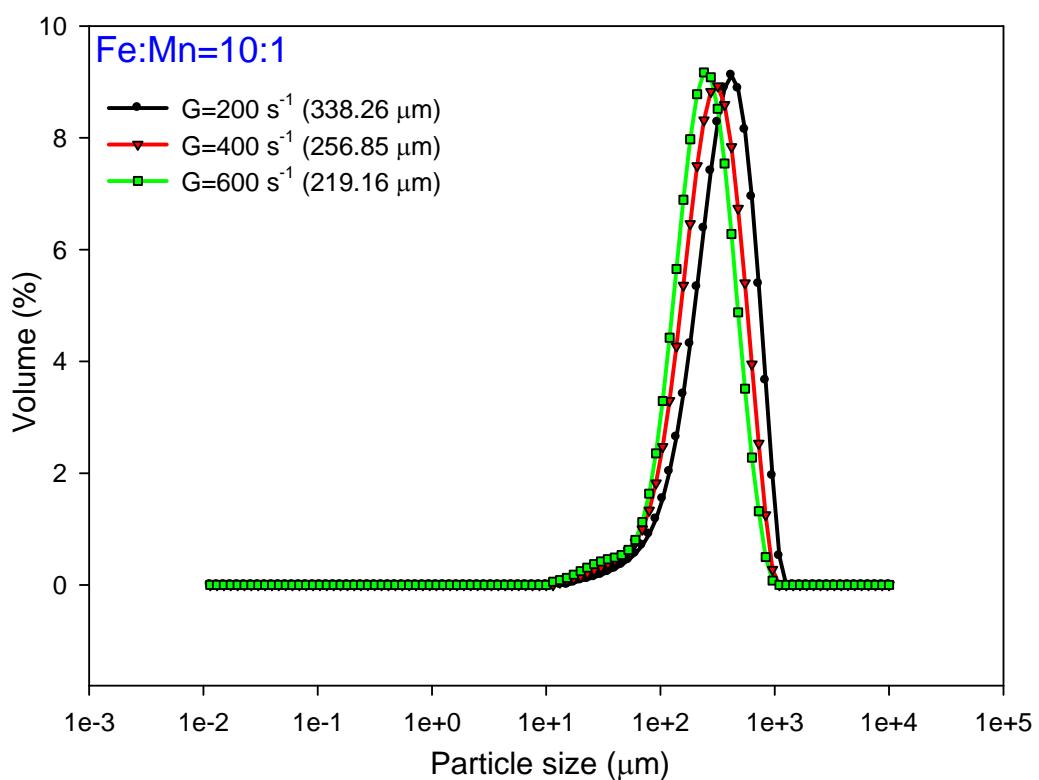


圖 4-4 鐵錳濃度比值為 10:1 下攪拌強度與粒徑分佈之關係

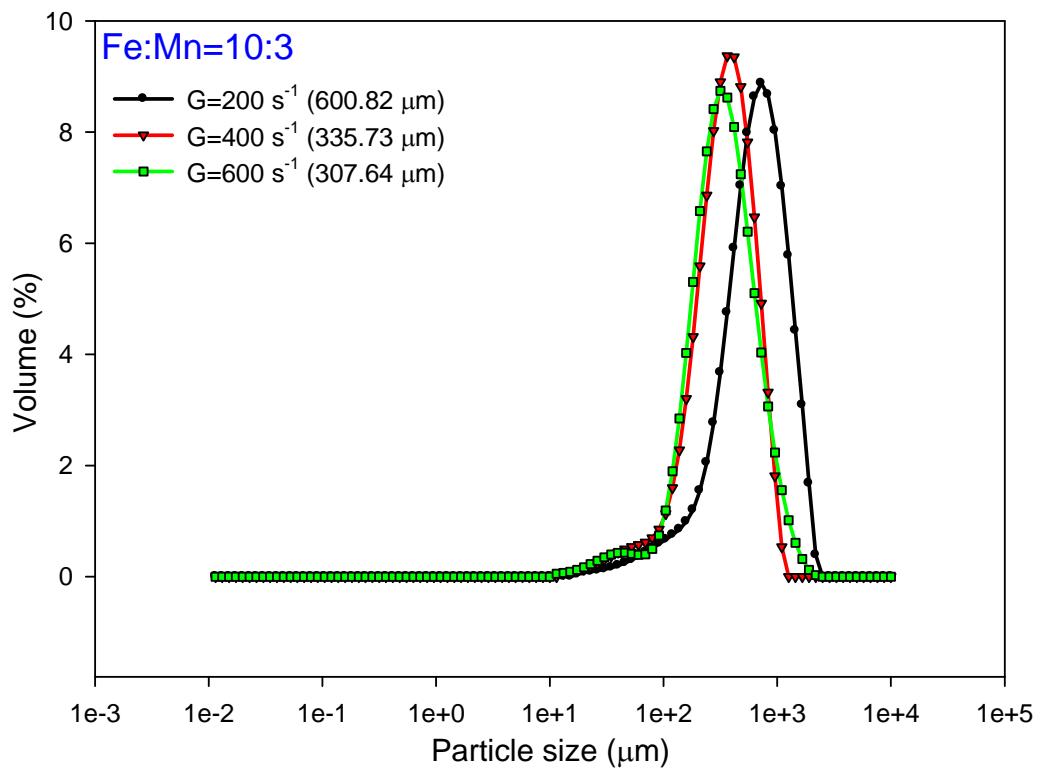


圖 4-5 鐵錳濃度比值為 10:3 下攪拌強度與粒徑分佈之關係



4.2 鐵、錳氧化物顆粒特性

一般而言，攪拌強度與顆粒粒徑成反比之關係，當攪拌強度越大則顆粒粒徑越小；反之則粒徑越大。圖 4-6~8 為攪拌強度與顆粒粒徑之關係，結果顯示鐵錳濃度比值對於顆粒粒徑之影響較小，影響粒徑之關鍵在於攪拌強度，當攪拌強度為 200 s^{-1} 時粒徑皆大於 $400\text{ }\mu\text{m}$ ；當攪拌強度為 600 s^{-1} 時粒徑約介於 $200\sim300\text{ }\mu\text{m}$ 。換言之，攪拌強度與顆粒粒徑成反比關係，當攪拌強度越強則顆粒粒徑越小，反之則顆粒粒徑越大。許多文獻指出，於無機物之混凝系統中，膠羽粒徑與所施予之攪拌強度相關。若攪拌強度越強，則作用於膠羽之剪力越大，導致膠羽之粒徑越小並且影響混凝之效率^(De Boer et al., 1989; Oles, 1992; Spicer et al., 1996; Serra et al., 1998; Bizi et al., 2008)，故攪拌強度為決定顆粒粒徑之主要關鍵。此外，雖然於過濾過程中，水樣體積逐漸減少，然而顆粒粒徑並不會有太大變化。

為了進一步探討顆粒聚集之機制，而進行界達電位之量測，結果如圖 4-9 所示，攪拌 1.5 分鐘後，當攪拌強度為 200 s^{-1} 時其界達電位值較小，攪拌強度越大則界達電位值越接近零。大致上，置入氧化劑前後界達電位並無明顯變化，皆維持於電中性範圍內，換言之，本研究中顆粒表面之靜電排斥力極小，使得顆粒之間較易藉由碰撞及吸附作用進行聚集。

當攪拌強度為 200 s^{-1} 時，由於轉速緩慢，氧化劑置入初期分散並不均勻，導致水體中鐵離子氧化速率並不相同，故部分鐵離子先形成鐵氧化物

或氫氧化物。通常這類物質具有極大之表面積可吸附尚未氧化之鐵離子及較小之顆粒物質或是氧化速率較慢之錳離子，故藉由碰撞作用可使顆粒粒徑較大。

當攪拌強度為 400 s^{-1} 時，因攪拌強度較強、所施予之剪力較大，使得大顆粒經由碰撞後破碎形成小顆粒，故粒徑較攪拌強度為 200 s^{-1} 小，當攪拌強度為 600 s^{-1} 時，所施予於顆粒之剪力大於攪拌強度為 400 s^{-1} 之剪力，故顆粒粒徑最小。然而，當鐵錳濃度比值為 10:3 時，攪拌強度為 400 s^{-1} 與 600 s^{-1} 之顆粒粒徑相當，其主因為錳離子濃度較高、所產生之顆粒數目較多、增加顆粒間之碰撞機會，使得顆粒生長速率大於顆粒破碎速率，故兩者之粒徑差距較小。



本研究中，攪拌強度及鐵錳濃度比值皆會影響顆粒之粒徑，當攪拌強度較小時，由於施予顆粒之剪力較小，影響鐵、錳氧化物顆粒膠凝作用能力有限，故顆粒粒徑較大；鐵、錳離子濃度比例越高時，由於顆粒數目較多、碰撞機會較多，故粒徑較大，然而由實驗中可發現影響鐵、錳氧化顆粒粒徑之關鍵為攪拌強度，鐵錳濃度比值影響較為輕微。

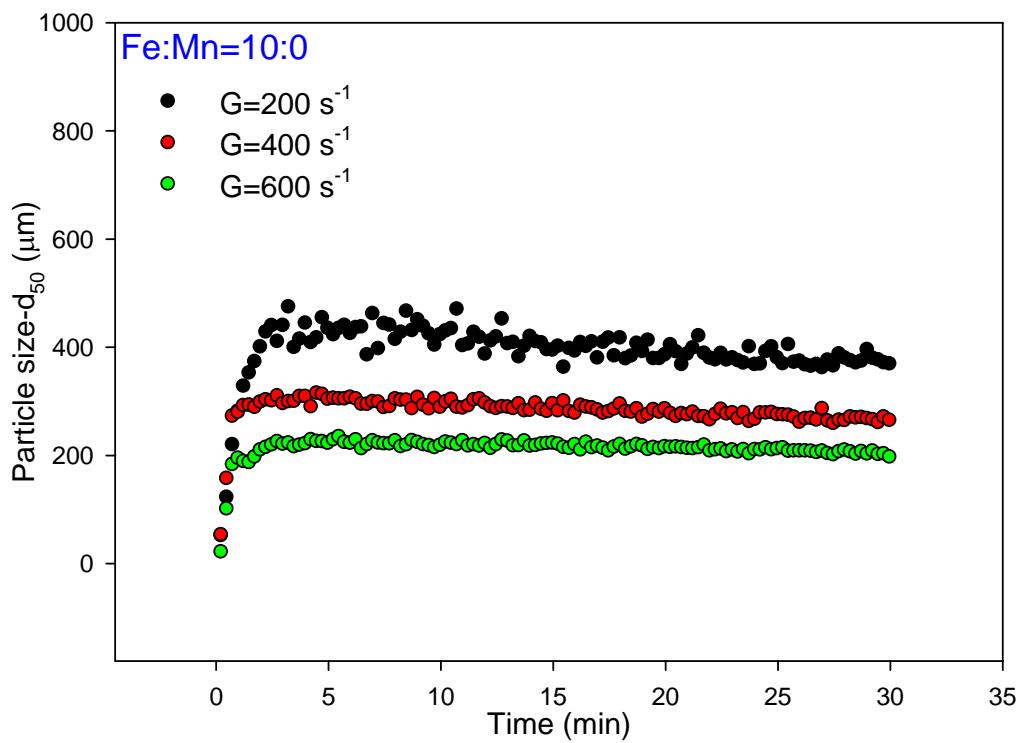


圖 4-6 鐵錳濃度比值為 10:0 下攪拌強度對於顆粒粒徑之影響

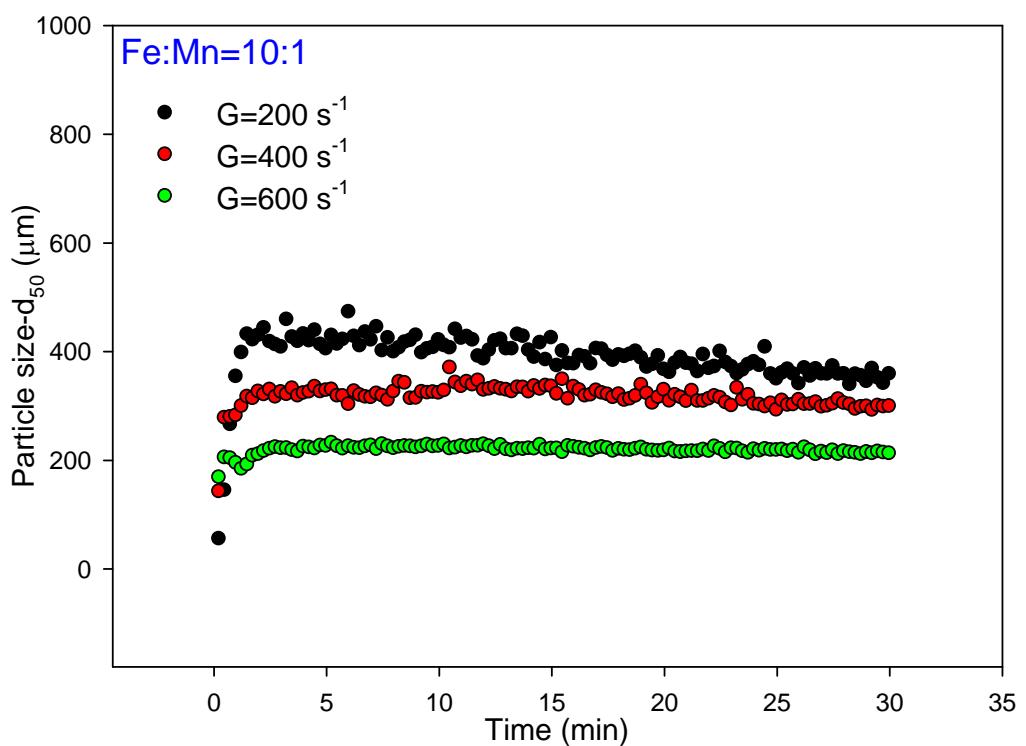


圖 4-7 鐵錳濃度比值為 10:1 下攪拌強度對於顆粒粒徑之影響

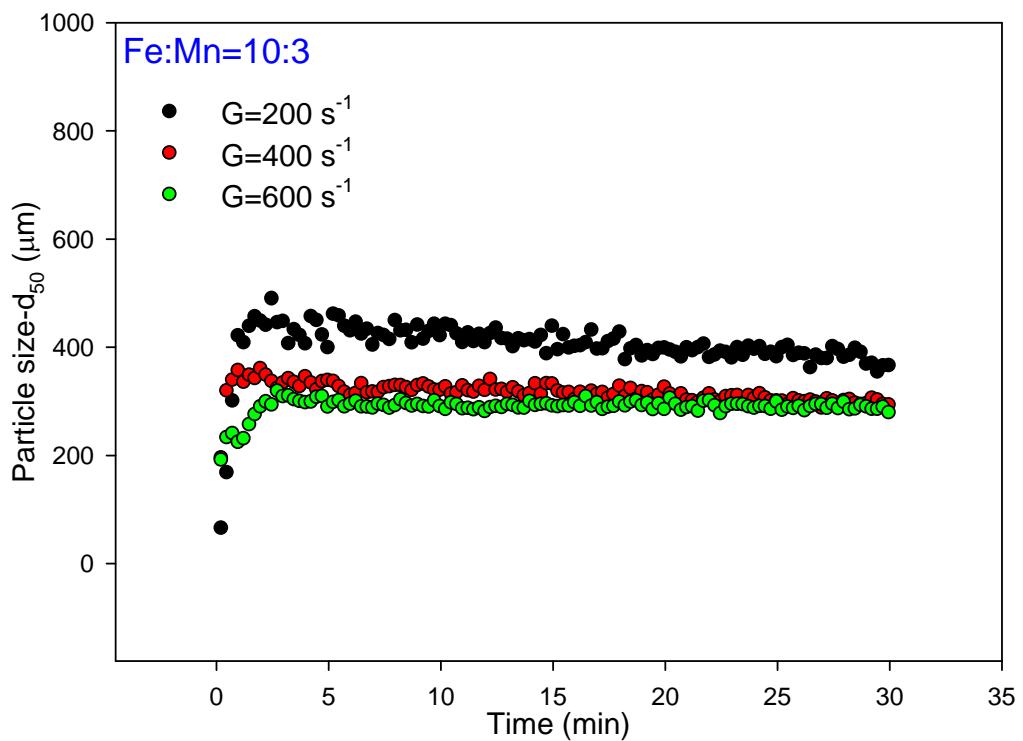


圖 4-8 鐵錳濃度比值為 $Fe:Mn=10:3$ 下攪拌強度對於顆粒粒徑之影響

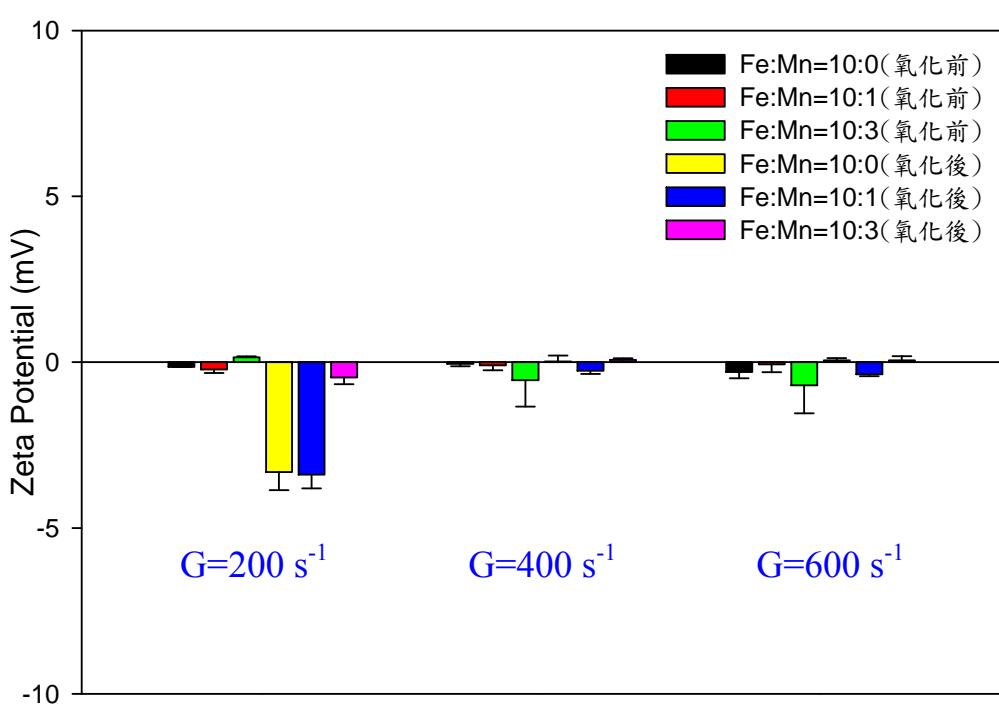


圖 4-9 置入氧化劑前後各鐵錳濃度比值、攪拌強度與界達電位之關係

4.3 鐵、錳氧化物顆粒特性對於 MF 薄膜過濾效能之影響

一般使用 MF 或 UF 薄膜單元進行過濾時，由於 MF 或 UF 之過濾機制屬於顆粒篩除，若顆粒粒徑越大、孔隙率越高，所形成之濾餅比阻抗越小、過膜通量越高；反之則濾餅比阻抗越大，過膜通量越小，故顆粒特性例如顆粒粒徑、顆粒結構等為影響過膜通量之關鍵。以下就鐵、錳氧化物顆粒特性對於薄膜過濾行為之影響進行探討。

4.3.1 鐵、錳氧化物結構特性

(1) 過濾通量

本試驗過濾時間為 30 分鐘，過膜壓力為 1.0 kg/cm^2 ，在固定鐵錳濃度比值下，前氧化攪拌強度與過膜通量如圖 4-10~12 所示，當前氧化攪拌強度越強，顆粒粒徑越小，則通量衰減程度越遲緩；攪拌強度越弱，顆粒粒徑越大，則通量衰減程度越快速。換言之，當前氧化攪拌強度越強，顆粒粒徑越小，過濾體積越多。然而從 Kozeny-Carman 公式可得知當顆粒粒徑越大，其孔隙率越大、濾餅比阻抗越小，故過膜通量越大，與本研究之結果相反，推測雖然前氧化攪拌強度為 200 s^{-1} 時粒徑較大，但結構較為鬆散容易壓縮而變形使得比阻抗變大；攪拌強度為 600 s^{-1} 時粒徑較小，因結構較為緊實不易變形而比阻抗較小。故進一步分析其比阻抗之差異。

若顆粒結構較為鬆散、較容易壓縮，則濾餅比阻抗較大，使得過膜通量較小，反之若結構較為緊實，則濾餅比阻抗較小使得過膜通量較大。圖

4-13 ~ 15 為固定鐵錳濃度比值下，前氧化攪拌強度與比阻抗之關係圖，當前氧化攪拌強度越弱，則濾餅之比阻抗越大，反之當攪拌強度越強，則濾餅之比阻抗越小。換言之，當攪拌強度越強則顆粒結構越緊實、濾餅比阻抗越小，使得過膜通量較大，為證明攪拌強度與顆粒結構之關係，故進一步分析顆粒之碎形維度。

碎形維度為近年來用以描述具不定形、不規則形態之顆粒構造，一般而言，碎形維度其範圍介於 1 ~ 3 之間。維度越大則顆粒緻密性越好；較低之維度則代表結構較為鬆散。表 4-3 為前氧化攪拌強度與碎形維度之關係，當攪拌強度越強，碎形維度值越大。換言之，當攪拌強度越強，所形成之顆粒結構越緊實；攪拌強度越弱則顆粒結構越鬆散，故雖然攪拌強度為 200 s^{-1} 時粒徑較大，然而因結構較鬆散，容易壓縮變形降低濾餅之孔隙率，增加濾餅比阻抗導致過膜通量較小；攪拌強度為 600 s^{-1} 時粒徑較小，但因顆粒結構較為緊實，孔隙率較大，濾餅比阻抗較小使得過膜通量較大。

故當攪拌強度越弱，雖然顆粒粒徑越大，然而碎形維度值較小、結構較為鬆散、容易壓縮變形，使得濾餅比阻抗較大，過膜通量較小，反之當攪拌強度越強，顆粒粒徑越小，然而碎形維度值較大、結構較為緊實，使得濾餅比阻抗較小，過膜通量較大。

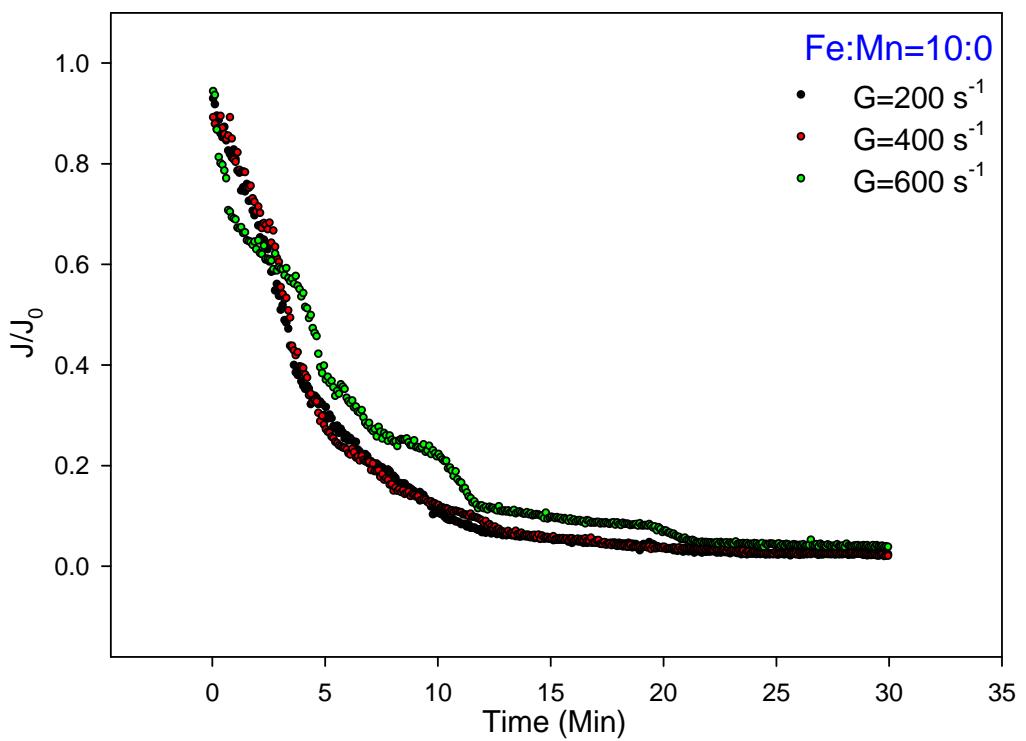


圖 4-10 鐵錳濃度比值為 10:0 時前氧化攪拌強度所產生之顆粒粒徑與薄膜比通量之關係

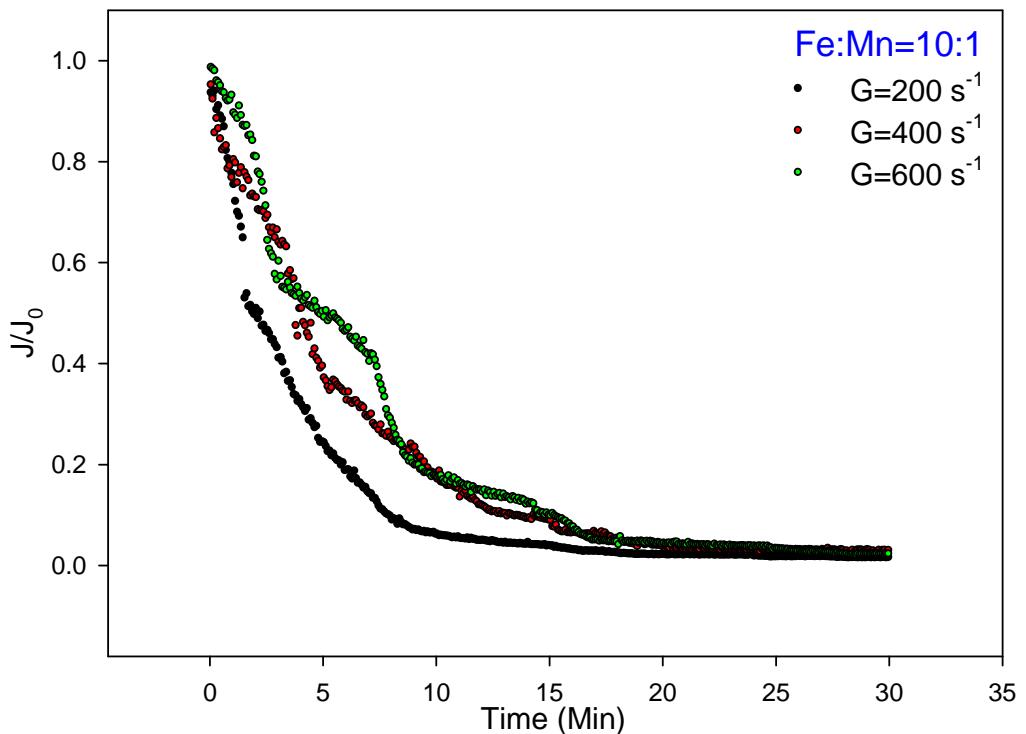


圖 4-11 鐵錳濃度比值為 10:1 時前氧化攪拌強度所產生之顆粒粒徑與薄膜比通量之關係

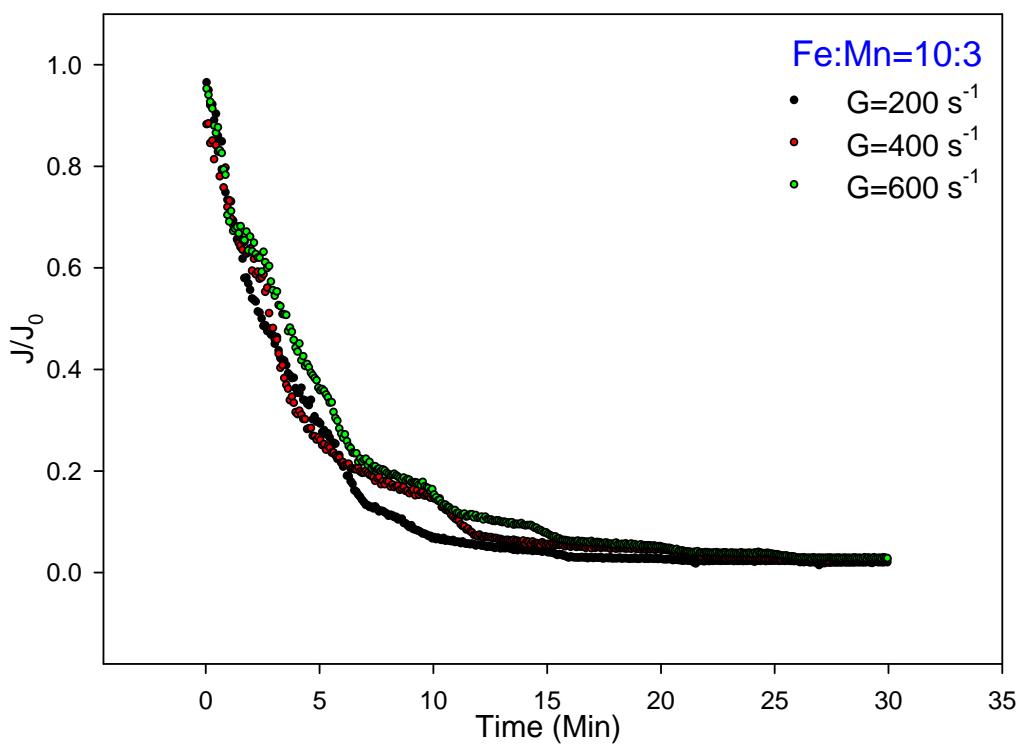


圖 4-12 鐵錳濃度比值為 10:3 時前氧化攪拌強度所產生之顆粒粒徑與薄膜比通量之關係

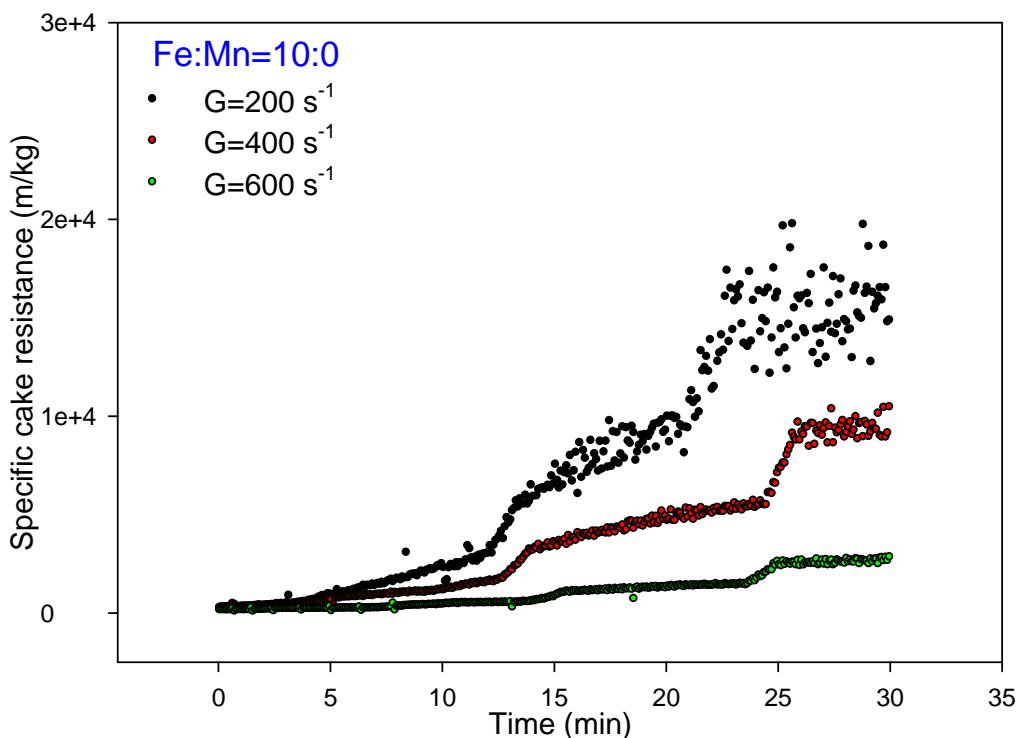


圖 4-13 鐵錳濃度比值為 10:0 時前氧化攪拌強度所產生之顆粒粒徑對於濾餅比阻抗之影

響

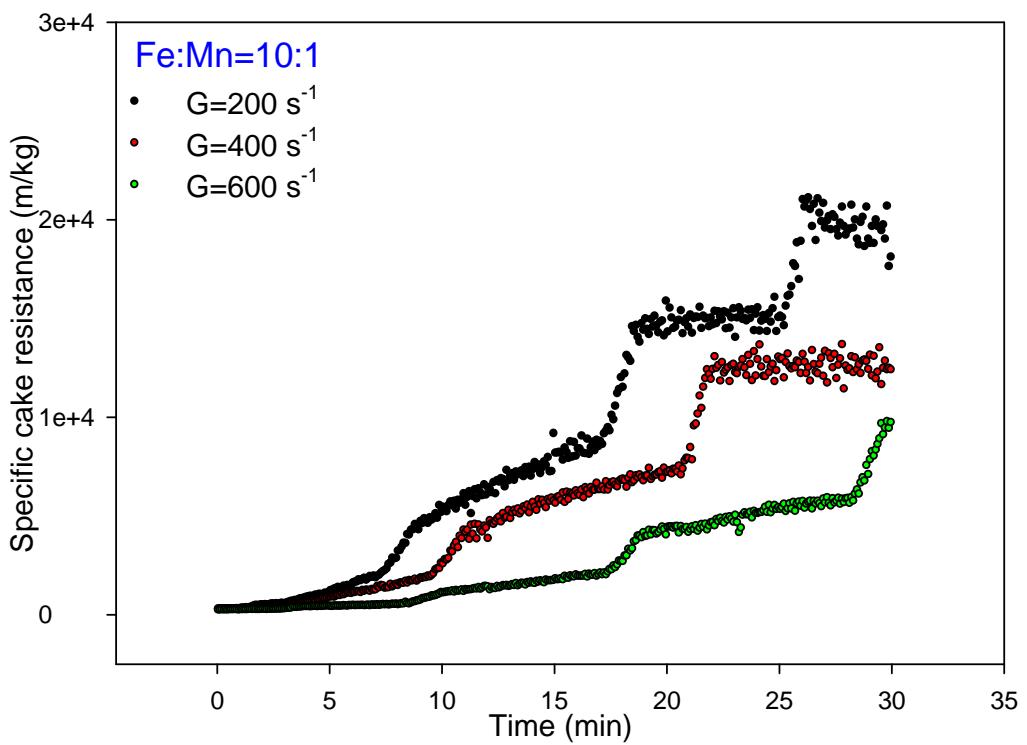


圖 4-14 鐵錳濃度比值為 10:1 時前氧化攪拌強度所產生之顆粒粒徑對於濾餅比阻抗之影

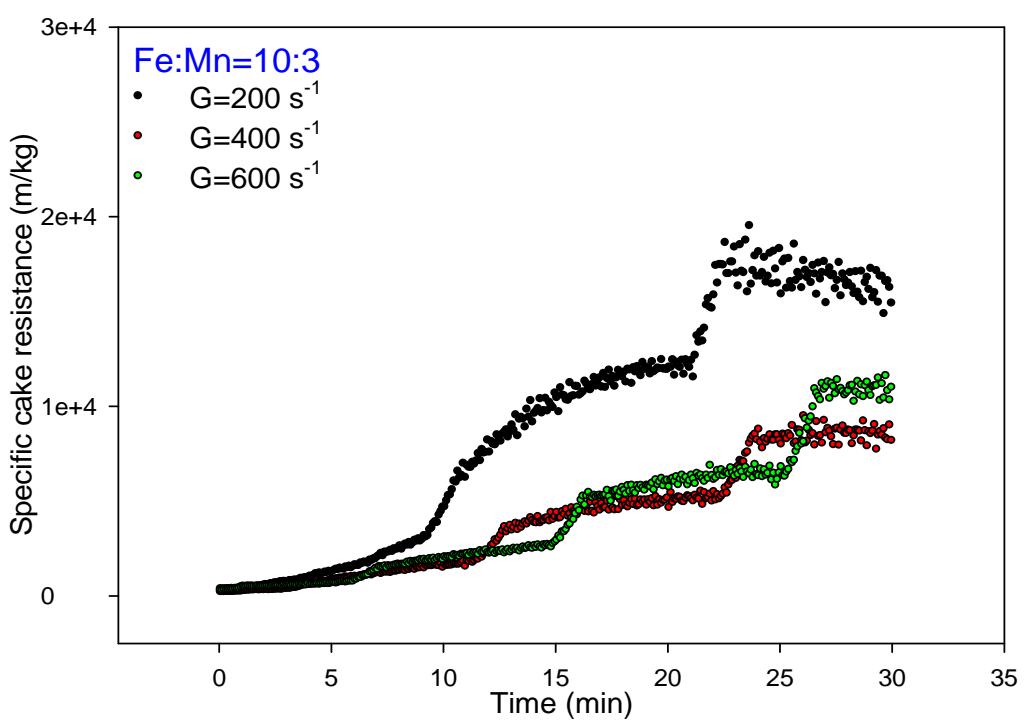


圖 4-15 鐵錳濃度比值為 10:3 時前氧化攪拌強度所產生之顆粒粒徑對於濾餅比阻抗之影

表 4-3 鐵錳濃度比值及前氧化攪拌強度對於顆粒碎形維度之影響

G 值 比值	Fe:Mn=10:0	Fe:Mn=10:1	Fe:Mn=10:3
$G=200\text{ s}^{-1}$	1.79 ± 0.01	1.87 ± 0.03	2.02 ± 0.01
$G=400\text{ s}^{-1}$	1.94 ± 0.01	2.05 ± 0.01	2.18 ± 0.01
$G=600\text{ s}^{-1}$	2.04 ± 0.01	2.14 ± 0.01	2.20 ± 0.01

(2) 過濾水質

表 4-4 為經 MF 薄膜過濾後濁度去除之程度，當前氧化攪拌強度為 200 s^{-1} 時皆可得到 90% 以上之濁度去除率，而當攪拌強度為 600 s^{-1} 時卻只有 80% 左右之去除率，故當攪拌強度越強，濁度去除率越低。

其濁度去除率差異之可能原因是當前氧化攪拌強度為 200 s^{-1} 時，顆粒粒徑較大，進行過濾時，顆粒堆疊速度較快、形成濾餅速度較快，可攔截較多之顆粒物質，且其碎形維度值較小、顆粒結構較為鬆散。利用正壓模組進行過濾時，將使得大顆粒被壓縮變形成似二維之平面結構，降低濾餅之孔隙率，進而攔截住粒徑較小之顆粒。此外，當前氧化攪拌強度為 200 s^{-1} 時，所施予於顆粒之剪力較小，顆粒不容易因碰撞而形成極小之顆粒穿透薄膜孔洞，故當攪拌強度為 200 s^{-1} 時濁度去除率較佳。

反之，當前氧化攪拌強度為 600 s^{-1} 時，顆粒粒徑較小、顆粒堆疊速度較為緩慢，故過濾時形成濾餅速度較慢，攔截顆粒能力有限，且其碎形維度值較高、顆粒結構較為緊實，當較大顆粒截留於薄膜表面時，不容易受

壓變形，攔截小顆粒之能力較弱，此外當前氧化攪拌強度為 600 s^{-1} 時，作用於顆粒之剪力過大，使顆粒容易因碰撞能量過大而破碎成極小之顆粒，穿透薄膜後再聚集，導致濾後濁度變高而降低濁度去除率，故當攪拌強度為 600 s^{-1} 時濁度去除率較差。

然而當前氧化攪拌強度為 600 s^{-1} 時顆粒粒徑仍遠大於薄膜孔徑 ($0.7\text{ }\mu\text{m}$)，要穿透薄膜之機會較小，故水樣中並無粒徑小於 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 之顆粒穿透薄膜，導致過濾後濁度去除程度較差。此外，當前氧化攪拌強度為 600 s^{-1} 時，其總阻抗與前氧化攪拌強度為 200 s^{-1} 時之總阻抗差異並不高。以鐵錳濃度比值為 $10:3$ 為例，當攪拌強度為 200 s^{-1} 時，其總阻抗為 0.65 m^{-1} ；攪拌強度為 600 s^{-1} 時，其總阻抗為 0.59 m^{-1} ，表示不論攪拌強度為何，於過濾過程中皆有將顆粒物質攔截於薄膜表面上，使得總阻抗增加。故造成前氧化攪拌強度為 600 s^{-1} 時薄膜過濾後濁度去除率較低之主因可能是選定之過膜壓力太大，使得顆粒經擠壓而貫穿薄膜如圖 4-16 所示。當前氧化攪拌強度為 600 s^{-1} 時，其顆粒之碎形維度較高、顆粒較為緊實、不易壓縮，使得前氧化攪拌強度為 600 s^{-1} 之顆粒因擠壓而貫穿薄膜；反之，當前氧化攪拌強度為 200 s^{-1} 時，由於其顆粒之碎形維度較低、容易壓縮變形而截留於薄膜表面上，故不易因擠壓而穿透薄膜使得濁度去除率較高。

表 4-4 過膜後濁度去除程度

Fe:Mn=10:0	G=200 S ⁻¹	G=600 S ⁻¹
過濾前濁度 (NTU)	8.23	11.40
過濾後濁度 (NTU)	0.60	2.18
薄膜濁度去除率 (%)	92.7	80.9
Fe:Mn=10:1	G=200 S ⁻¹	G=600 S ⁻¹
過濾前濁度 (NTU)	8.46	12.40
過濾後濁度 (NTU)	0.70	2.42
薄膜濁度去除率 (%)	91.7	80.5
Fe:Mn=10:3	G=200 S ⁻¹	G=600 S ⁻¹
過濾前濁度 (NTU)	13.47	15.47
過濾後濁度 (NTU)	1.17	3.94
薄膜濁度去除率 (%)	91.2	74.5

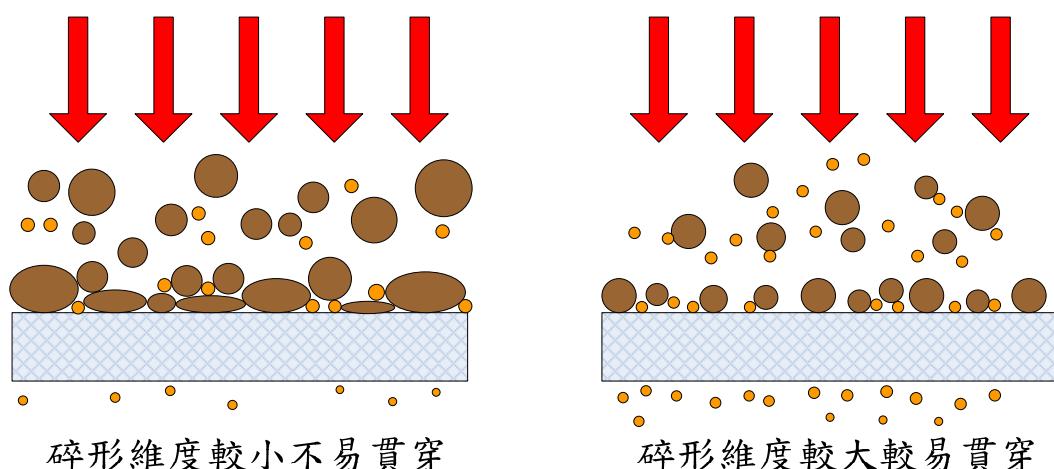


圖 4-16 顆粒受擠壓貫穿薄膜示意圖

4.3.2 鐵、錳氧化物表面特性

薄膜經長時間操作後會因顆粒阻塞而造成通量衰減，此時需進行反洗將薄膜表面之顆粒物去除達到通量回復之效果。為了瞭解本研究薄膜反洗後通量回復之程度，故進行 4 週期之薄膜操作試驗。過膜壓力為 1.0 kg/cm^2 ，過濾時間為 30 分鐘，當過濾結束後以氣洗方式進行反洗，反洗壓力為 2.5 kg/cm^2 ，反洗次數固定為 10 次。

圖 4-17 ~ 19 為固定攪拌強度下，鐵錳濃度比值與反洗後平均通量之關係，當鐵錳濃度比值為 10:0 或 10:1 時，反洗後之平均通量較大；當鐵錳濃度比值為 10:3 時，反洗後之平均通量較小。換言之，當鐵錳濃度比值為 10:3 時所產生之薄膜積垢情況較為嚴重，而薄膜積垢可分為濾餅積垢及內孔洞積垢，為了判別何種積垢造成通量衰減情況較為嚴重，故進行阻抗分析。

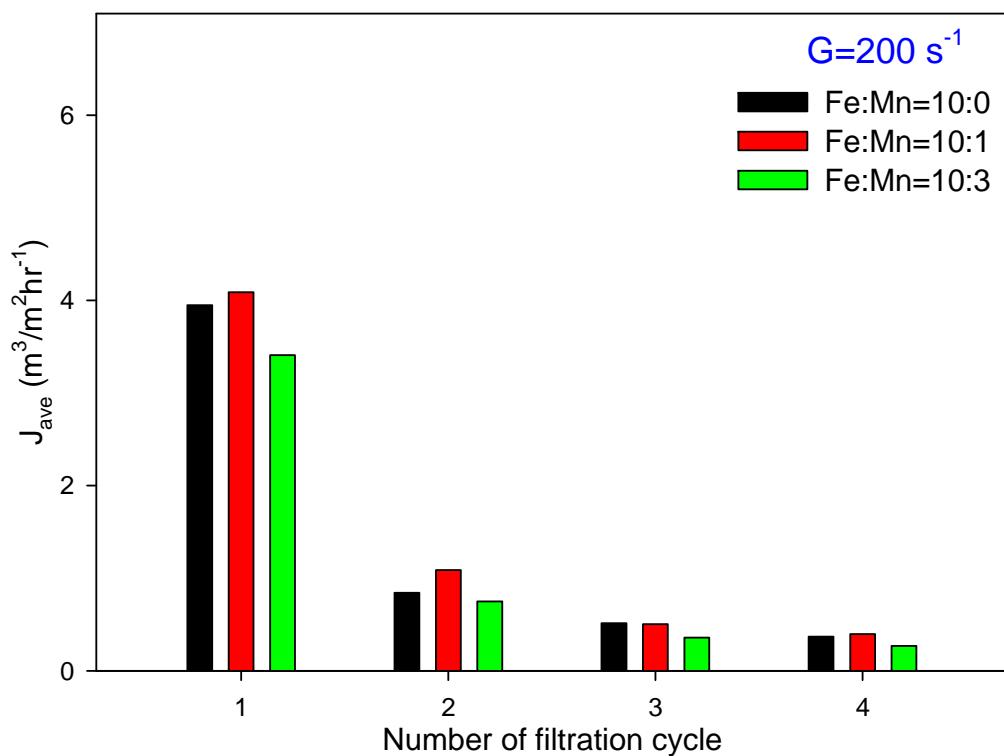


圖 4-17 前氧化攪拌強度為 $G=200\text{ s}^{-1}$ 下鐵錳濃度比值與反洗後平均通量之關係

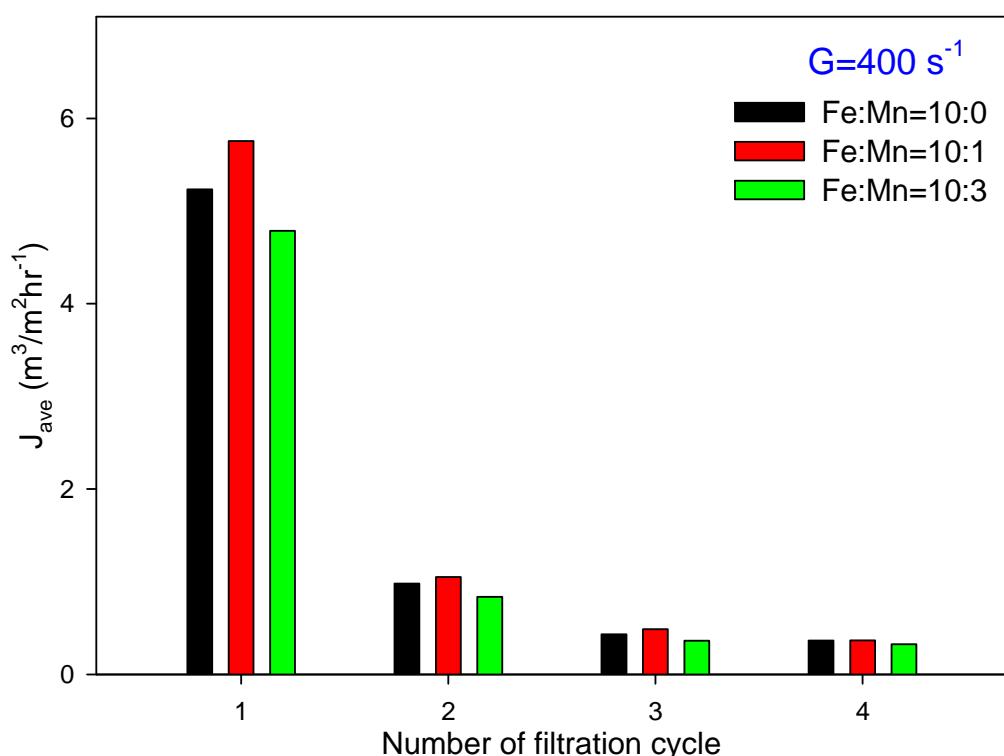


圖 4-18 前氧化攪拌強度為 $G=400\text{ s}^{-1}$ 下鐵錳濃度比值與反洗後平均通量之關係

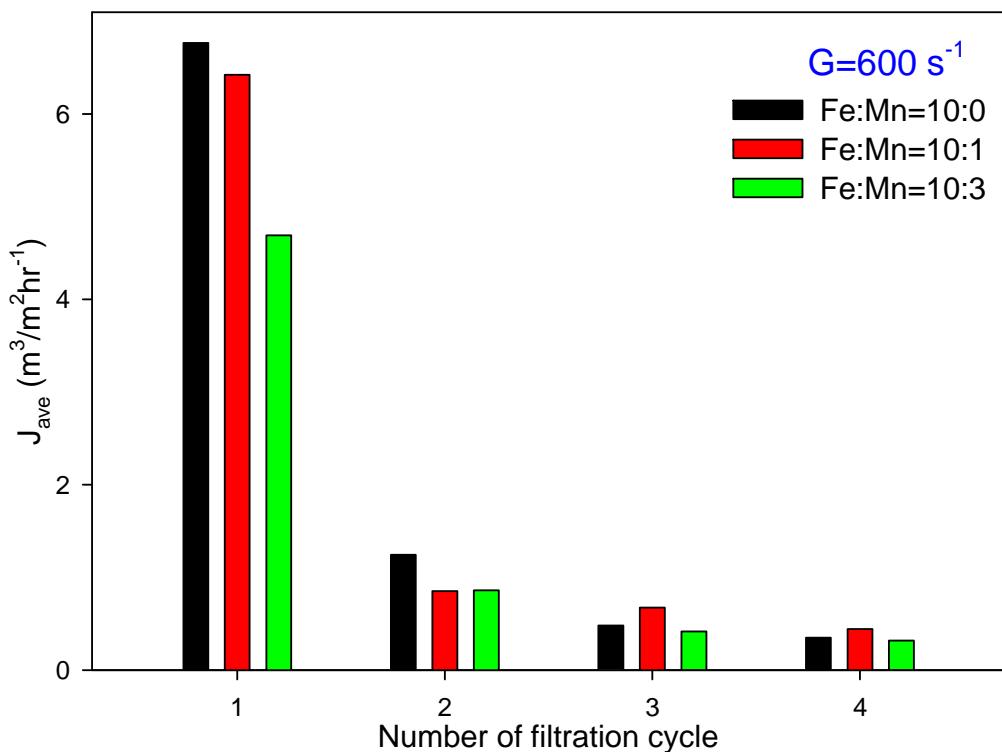


圖 4-19 前氧化攪拌強度為 $G=600\text{ s}^{-1}$ 下鐵錳濃度比值與反洗後平均通量之關係

(1) 薄膜表面阻塞之影響

圖 4-20 ~ 22 為固定攪拌強度下，鐵錳濃度比值與總阻抗之關係，當鐵錳濃度比值為 10:3 時，反洗後之薄膜經過濾後其總阻抗值最高，而鐵錳濃度比值為 10:0 與 10:1 時，其總阻抗值差異不大。換言之，鐵錳濃度比值對於總阻抗之影響較大而非攪拌強度。

再進一步對總阻抗組成進行分析，其結果如表 4-5 所示，結果顯示阻抗組成中以濾餅阻抗 (R_c) 佔大多數，再者為阻塞阻抗 (R_f)，最後為薄膜阻抗 (R_m)，表示若水體中錳氧化物越多，所形成之鐵、錳氧化物之濾餅阻抗越高。

Byun *et al.* (2010) 指出，若於薄膜表面覆蓋一層鐵氧化物時，其過膜通量較未覆蓋者低；反之，若於薄膜表面覆蓋一層錳氧化物，其過膜通量將比未覆蓋者高，其主因為鐵氧化物之 pH_{zpc} 約介於 7 ~ 9 之間；錳氧化物之 pH_{zpc} 約介於 2.8 ~ 4.5。一般水體之 pH 值為中性範圍，故鐵氧化物之表面帶中性電、錳氧化物表面帶負電性。由於天然有機物 (Natural organic matter, NOM) 表面帶負電性，故進行過濾時，天然有機物將被鐵氧化物吸附，導致過膜通量降低，然而天然有機物會因電荷排斥力而阻絕於錳氧化物上，降低薄膜積垢提升過膜通量，因此當水體中含有較多帶負電性之錳氧化物時，將吸附於鐵氧化物濾餅表面上，降低濾餅孔隙進而導致通量降低。然而於鐵錳濃度比值為 10:3 時，錳氧化物所能吸附於鐵氧化物表面之數目畢竟有限，勢必有其他之濾餅特性影響，使得鐵錳濃度比值為 10:3 時之總阻抗高於其餘兩種比例。

為了瞭解不同比例下鐵、錳氧化物之濾餅特性，故對濾餅進行接觸角分析，藉以瞭解於不同鐵錳濃度比值下鐵、錳氧化物之親疏水性差異，分析結果如表 4-6 所示，當鐵錳濃度比值為 10:3 時，其接觸角約介於 $92.9^\circ \sim 109.07^\circ$ ，皆大於鐵錳濃度比值為 10:0 ($77.67^\circ \sim 85.07^\circ$) 或 10:1 ($79.03^\circ \sim 82.5^\circ$) 之接觸角，表示當鐵錳濃度比值為 10:3 時，所生成之鐵、錳氧化物濾餅較鐵錳濃度比值為 10:0 或 10:1 時更為疏水。

文獻指出，接觸角與顆粒之表面能量有關，當顆粒之表面能量越高，

則接觸角越低；反之，當顆粒之表面能量越低，則接觸角越高，而表面能量與表面粗糙程度有關，當表面越粗糙則表面能量越高；反之表面越平滑則表面能量越小，故表面越平滑則接觸角越高、越疏水^(陳, 2005)。當鐵錳濃度比值為 10:3 時，因具較多之錳氧化物形成後吸附於鐵氧化物表面，填補鐵氧化物表面之孔洞，使得表面較為光滑、表面能量較低、接觸角較高，故較為疏水。故過濾過程中，當鐵錳濃度比值為 10:3 時，所生成之鐵、錳氧化物顆粒累積於薄膜表面形成濾餅時，由於濾餅本身較為疏水，使得濾餅阻抗增加，導致當鐵錳濃度比值為 10:3 時，其反洗後之平均通量較小。此外，若鐵錳濃度比值為 10:3 時所生成之鐵、錳氧化物顆粒吸附於薄膜孔洞內，即如同將薄膜孔洞覆蓋一層疏水性物質，將薄膜轉變成疏水性膜，增加薄膜內孔洞阻塞之阻抗、降低其過膜通量。此外，為了證明當鐵錳濃度比值為 10:3 時吸附於孔洞內之鐵錳濃度比值仍為 10:3，而造成其內孔洞阻塞較另外兩種比例嚴重，故進行薄膜阻塞阻抗及 EDS 分析。

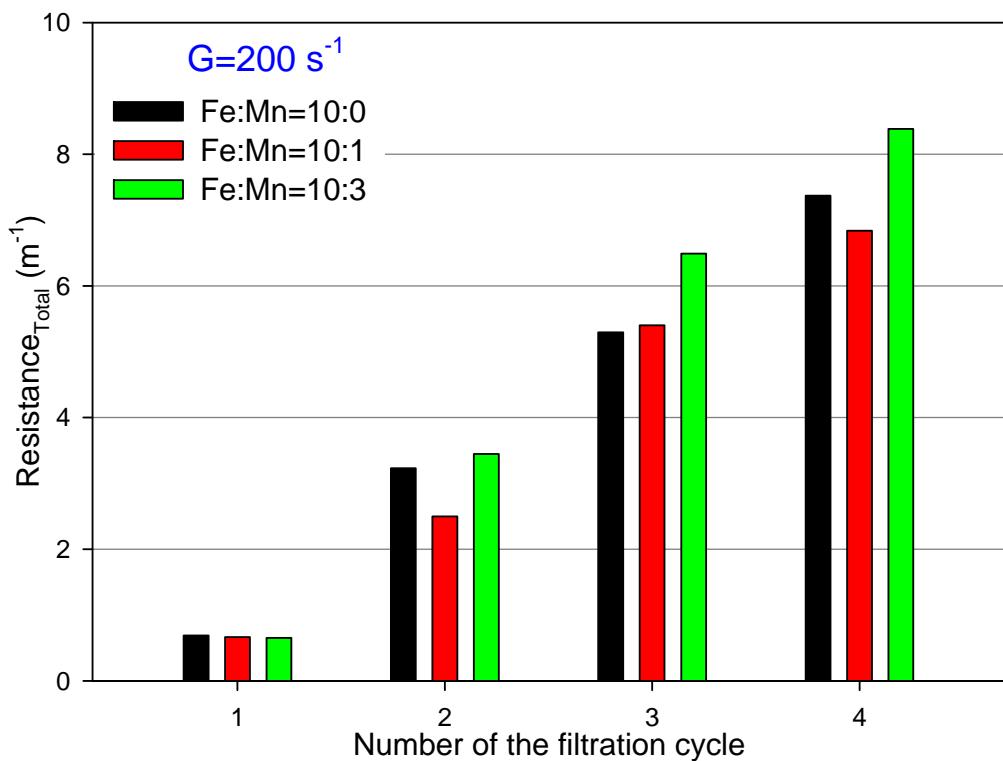


圖 4-20 水樣中鐵錳濃度比值經氧化後薄膜過濾週期對總阻抗之影響 ($G=200 s^{-1}$)

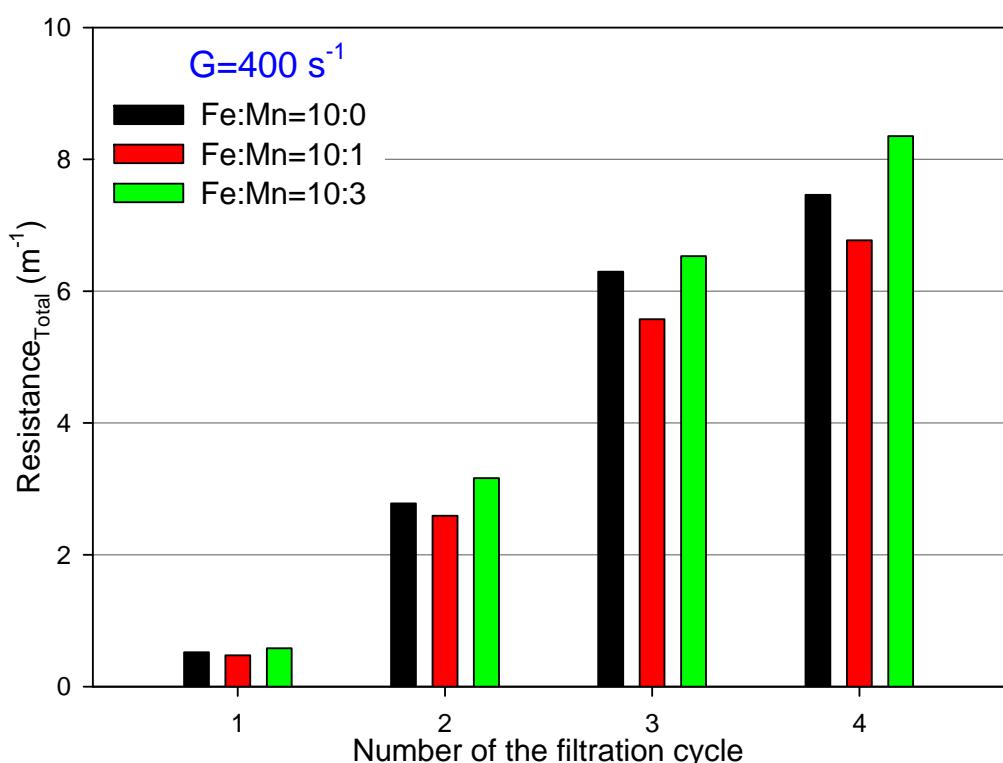


圖 4-21 水樣中鐵錳濃度比值經氧化後薄膜過濾週期對總阻抗之影響 ($G=400 s^{-1}$)

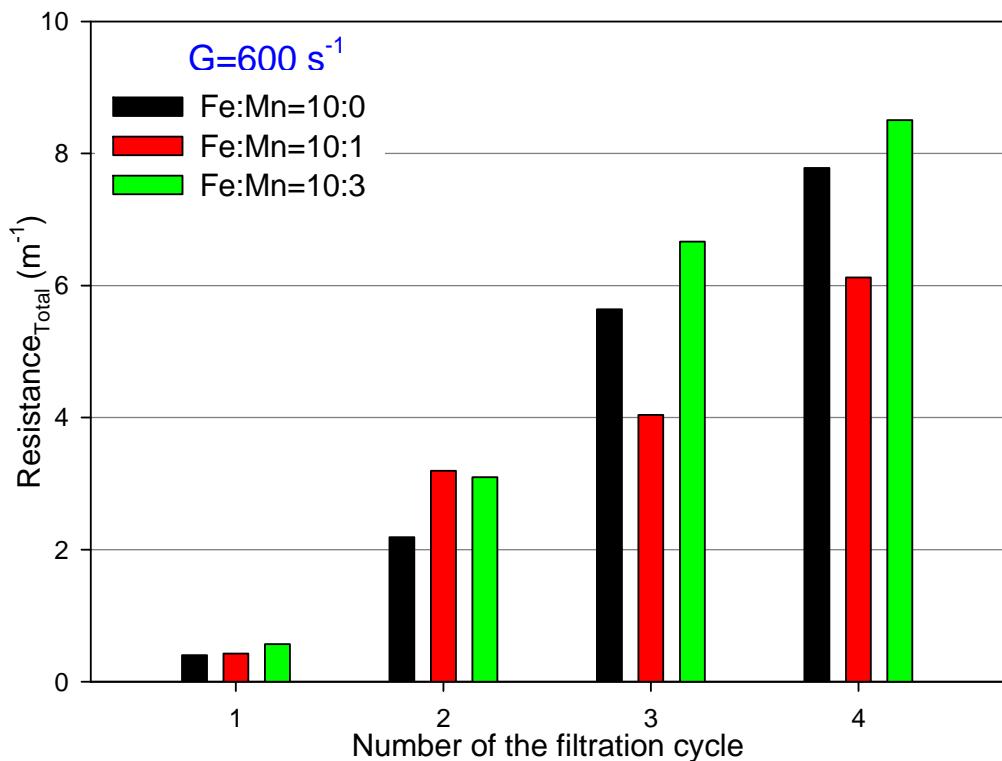


圖 4-22 水樣中鐵錳濃度比值經氧化後薄膜過濾週期對總阻抗之影響 ($G=600\text{ s}^{-1}$)

表 4-5 各鐵錳濃度比值及前氧化攪拌強度下氧化後所產生之水樣經過濾後總阻抗組成

比值 G 值	Fe:Mn=10:0		Fe:Mn=10:1		Fe:Mn=10:3	
$G=200\text{ s}^{-1}$	R_m (%)	2 ~ 17	R_m (%)	2 ~ 17	R_m (%)	2 ~ 17
	R_f (%)	16 ~ 17	R_f (%)	21 ~ 32	R_f (%)	20 ~ 25
	R_c (%)	66 ~ 82	R_c (%)	61 ~ 74	R_c (%)	63 ~ 74
$G=400\text{ s}^{-1}$	R_m (%)	2 ~ 22	R_m (%)	2 ~ 24	R_m (%)	2 ~ 15
	R_f (%)	17 ~ 22	R_f (%)	13 ~ 25	R_f (%)	14 ~ 23
	R_c (%)	56 ~ 82	R_c (%)	51 ~ 85	R_c (%)	71 ~ 75
$G=600\text{ s}^{-1}$	R_m (%)	2 ~ 28	R_m (%)	2 ~ 25	R_m (%)	2 ~ 18
	R_f (%)	17 ~ 23	R_f (%)	9 ~ 29	R_f (%)	19 ~ 22
	R_c (%)	49 ~ 81	R_c (%)	49 ~ 87	R_c (%)	63 ~ 77

表 4-6 鐵錳濃度比值及前氧化攪拌強度對於濾餅接觸角之影響

G 值 比值	Fe:Mn=10:0	Fe:Mn=10:1	Fe:Mn=10:3
$G=200\text{ s}^{-1}$	77.67 ± 0.41	80.2 ± 2.87	92.9 ± 0.85
$G=400\text{ s}^{-1}$	84.23 ± 1.33	82.5 ± 3.22	87.07 ± 1.16
$G=600\text{ s}^{-1}$	85.07 ± 1.16	79.03 ± 2.33	109.07 ± 2.68

(2) 薄膜內孔洞阻塞之影響

圖 4-23 為阻塞阻抗之比較，結果顯示薄膜經反洗後，其阻塞阻抗皆有增加之趨勢，表示經反洗後薄膜內孔洞阻塞情形越來越嚴重，此外當鐵錳濃度比值為 10:3 時之阻塞阻抗較另外兩種鐵錳濃度比值來得高。換言之，當鐵錳濃度比值為 10:3 時，其所產生不可逆積垢之程度較為嚴重，使得反洗後平均通量較低。而造成鐵錳濃度比值為 10:3 時不可逆積垢程度較為嚴重之主因其一為當鐵錳濃度比值為 10:3 時，由於其濁度較高、顆粒數目較多，過濾後造成之不可逆積垢較多、薄膜內孔洞阻塞較為嚴重，使得薄膜過濾效能降低；其二為薄膜內孔洞阻塞之物質較為疏水，使得阻塞阻抗增加，若薄膜內孔洞阻塞物質之鐵錳濃度比值為 10:3 則較為疏水、阻塞阻抗較高。為了證明阻塞物質為之鐵錳濃度比值為 10:3 故進行 EDS 分析，圖 4-24 ~ 26 為鐵、錳氧化物濾餅之化學組成及半定量數據，結果顯示當鐵錳濃度比值為 10:0 時，其濾餅組成之化學元素為鐵；當鐵錳濃度比值為 10:1 時，其濾餅組成之化學元素為鐵及錳，且其鐵錳濃度比值接近 10:1，而鐵

錳濃度比值為 10:3 亦如是。故當鐵錳濃度比值為 10:3 時，由於內孔洞阻塞物質較為疏水，且顆粒數目較多，使得當鐵錳濃度比值為 10:3 時，內孔洞阻塞之程度較高於其餘兩種鐵錳濃度比值，故造成當鐵錳濃度比值為 10:3 時其反洗後之平均通量較小於其餘兩種比例。

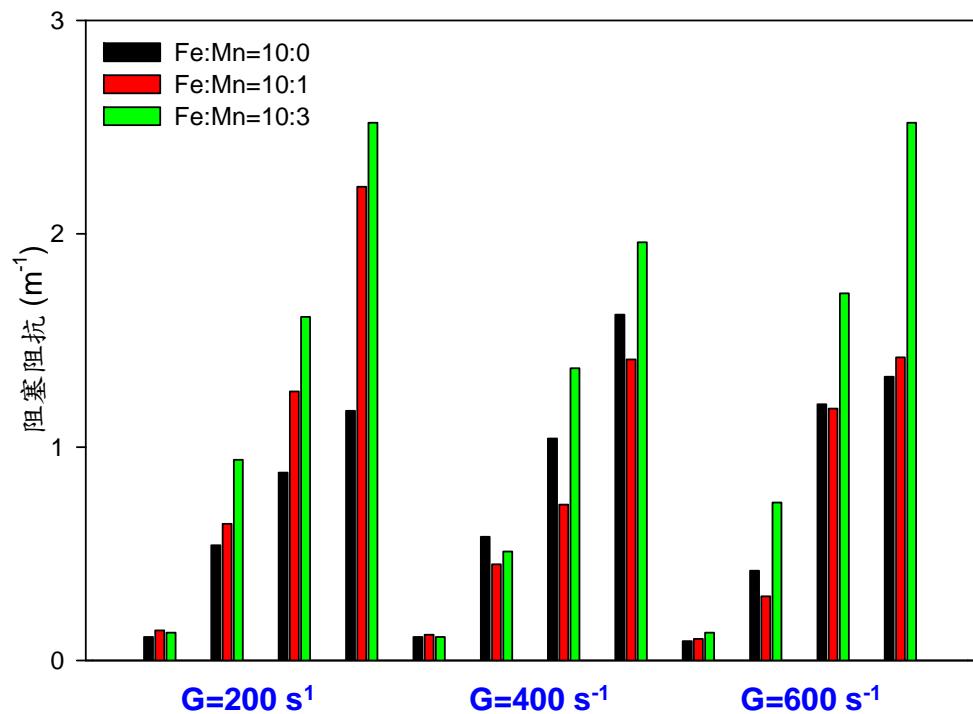


圖 4-23 水樣中鐵錳濃度比值經氧化後薄膜過濾週期對薄膜阻塞阻抗之影響

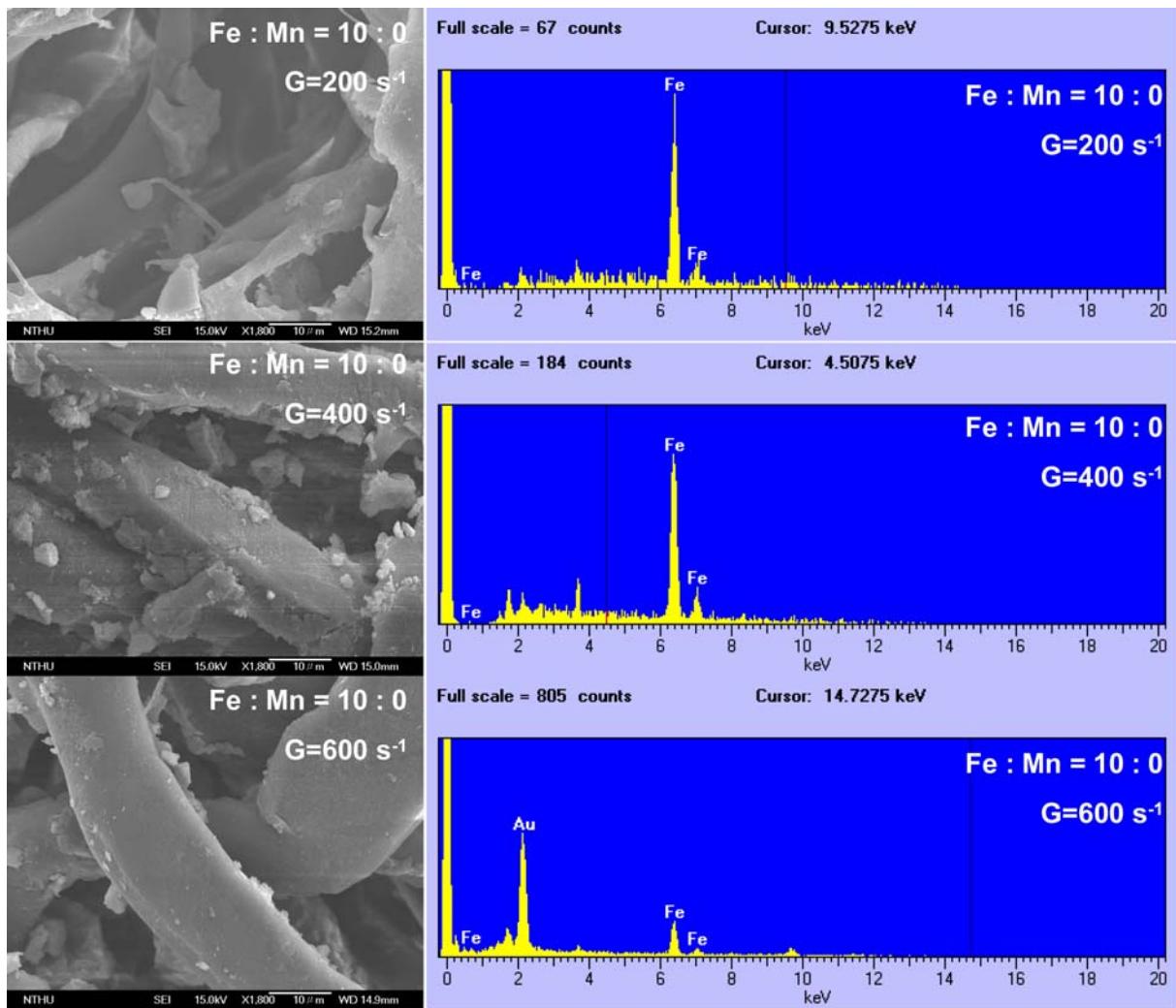


圖 4-24 鐵、錳氧化物於不同前氧化攪拌強度下鐵、錳離子經氧化後產生顆粒之掃描式電子顯微鏡照片 (含 EDS 分析) (Fe:Mn=10:0)

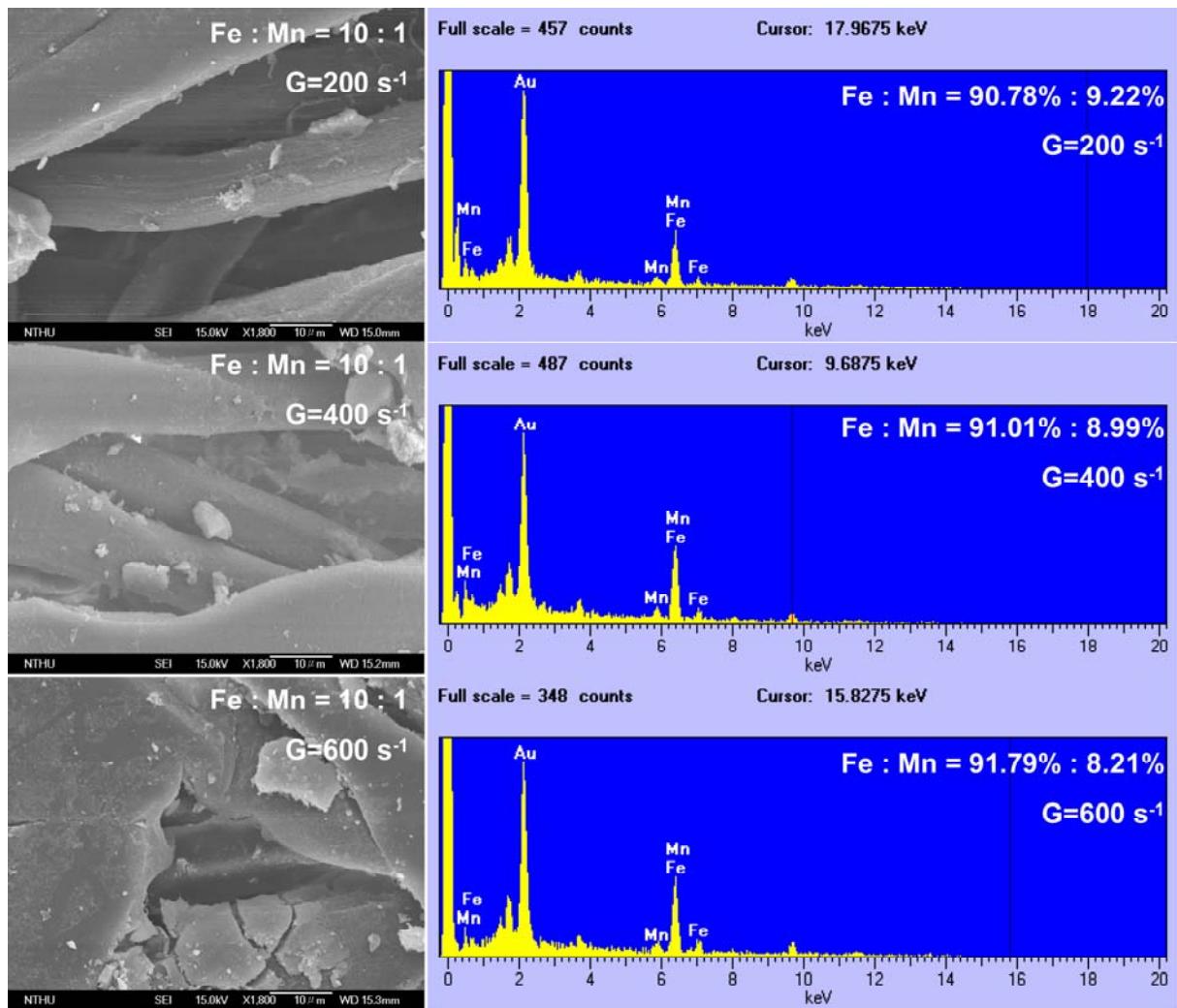


圖 4-25 鐵、錳氧化物於不同前氧化攪拌強度下鐵、錳離子經氧化後產生顆粒之掃描式電子顯微鏡照片 (含 EDS 分析) (Fe:Mn=10:1)

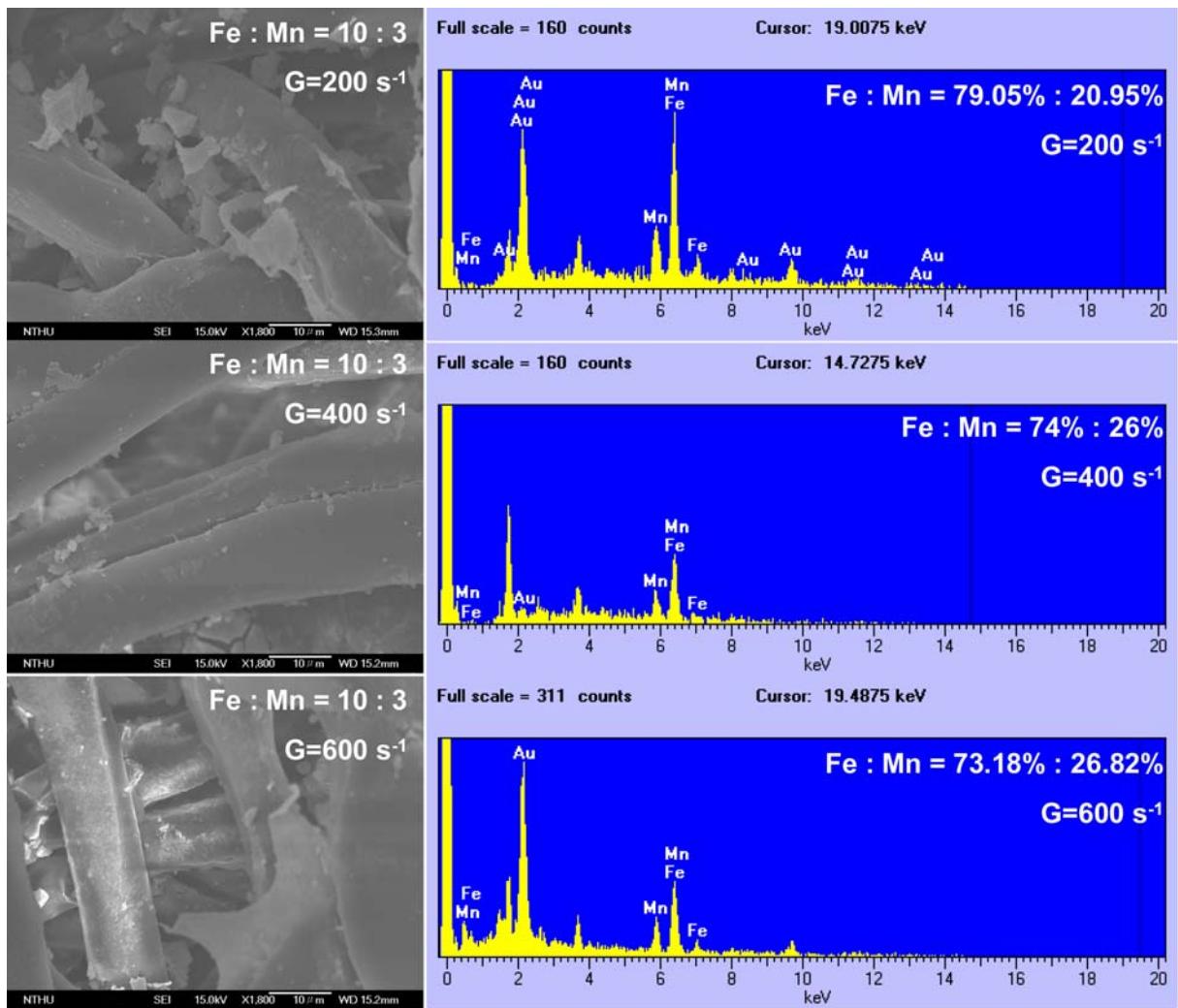


圖 4-26 鐵、錳氧化物於不同前氧化攪拌強度下鐵、錳離子經氧化後產生顆粒之掃描式電子顯微鏡照片 (含 EDS 分析) ($Fe:Mn=10:3$)

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 氧化劑置入後約 1.5 分鐘，顆粒粒徑將成長至最大值，倘若持續以相同攪拌強度進行攪拌則粒徑將開始破碎。
2. 顆粒粒徑與施予之攪拌強度及鐵錳濃度比值有關，當攪拌強度越弱則顆粒粒徑越大，反之則粒徑越小；鐵錳濃度比值越大，粒徑越大。然而影響粒徑之關鍵在於攪拌強度。
3. 攪拌強度越弱則碎形維度值越小、顆粒結構較為鬆散、濾餅比阻抗較大，過膜通量較小；反之則碎形維度值越大、顆粒結構較為緊實、濾餅比阻抗越小，過膜通量較大。
4. 薄膜濁度去除率與攪拌強度成反比關係。當攪拌強度較弱時，顆粒粒徑較大且結構較鬆散，較容易被壓縮，使得顆粒不容易受擠壓而貫穿薄膜；反之則易因擠壓而貫穿薄膜，導致濁度去除率較低。
5. 水體中鐵錳濃度比值較高者所生成之鐵、錳氧化物較為疏水，當其吸附於薄膜孔洞內，會使薄膜較為疏水，增加薄膜內孔洞阻塞之阻抗；當其累積於薄膜表面形成濾餅時，將使得濾餅阻抗增加，降低薄膜之過濾效能。

5.2 建議

本研究所探討之顆粒特性包含顆粒粒徑、碎形維度及界達電位，雖然證明鐵錳氧化物顆粒聚集是在電中性條件下藉由碰撞及吸附作用所形成，由於並無探討所形成顆粒之顆粒強度所以無法直接證明顆粒於過濾過程中會因擠壓而產生形變，故後續可針對前氧化攪拌強度對於顆粒之強度作更深入之探討。此外，本研究所選用之過膜壓力太高，導致過濾後薄膜之濁度去除率較低，故可探討過膜壓力對於薄膜過濾後濁度去除率之差異。



參考文獻

AWWA, (1971) *Water Quality and Treatment*, 3rd ed., McGraw-Hill Inc., New York, N. Y., 378-396.

Bizi, M. (2008) "Filtration characteristics of mineral mud with regard to turbulent shearing", *Journal of Membrane Science*, 320, 533-540.

Breland, E. D. and Robinson, L. R. (1967) "Iron and manganese removal from low alkalinity groundwaters", *Report to the Water Resources Research Institute, Mississippi State University, MS.*

Byun, S., Davies, S. H., Alpatova, A. L., Cornal, L. M., Baumann, M. J., and Tarabara, V. V. (2010) "Mn oxide coated catalytic membranes for a hybrid ozonation- membrane filtration : Comparison of Ti, Fe and Mn oxide coated membranes for water quality", *Water Research*, doi : 10.1016/j.watres.2010.08.031.

Choo, K. H., Lee, H., and Choi, S. J. (2005) "Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment", *Journal of Membrane Science*, 267, 18-26.

Chudacek, M. W., and Fane, A. G. (1984) "The dynamics of polarization in unstirred and stirred ultrafiltration", *Journal of Membrane Science*, 21, 145-160.

Cote, P., Mourato, D., Gungerrich, C., Russell, J., and Houghton, E. (1998) "Immersed membrane filtration for the production of drinking water: Case studies", *Desalination*, 117, 181-188.

De Boer G. B. J., De Weerd C., and Thoenes D. (1989) "Coagulation in turbulent flow : Part II", *Chemical Engineering Research and Design*, 67, 308-315.

Dotremont, C., Molenberghs, B., Doyen, W., Bielen, P. and Huysman, K. (1999) "The recovery of backwash water from sand filters by ultrafiltration", *Desalination*, 126, 87-94.

Ellis, D., Bouchard, C. and Lantagne, G. (2000) "Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration", *Desalination*, 130, 255-264.

Guan, J., Amal, R., and Waite, T. D. (2001) "Effect of aggregate size and structure on specific cake resistance of biosolids filter cakes", *Water Science and Technology*, 44, 215-220.

Hem, J. D. (1970) "Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water", 2nd ed., *Water Supply Paper NO. 1473*, U.S. Geological Survey, Washington D.C. .

Hong S., Krishna P., Hobbs C., Kim D. and Cho J. (2005) "Variations in backwash efficiency during colloidal filtration of hollow-fiber microfiltration membranes", *Desalination*, 173, 257-268.

Kaiya, Y., Itoh, Y., Fujita, K., and Takizawa, S. (1996) "Study on fouling materials in the membrane treatment process for potable water", *Desalination*, 106, 71-77.

Lee, J. D., Lee, S. H., Jo, M. H., Park, P. K., Lee, C. H., and Kwak, J. W. (2000) "Effect of coagulation conditions on membrane filtration characteristics in coagulation-microfiltration process for water treatment", *Environmental Science and Technology*, 34, 3780-3788.

Lee, S. A., Fane, A. G., Amal, R. and Waite, T. D. (2005) "Impact of natural organic matter on floc size and structure effects in membrane filtration", *Environmental Science and Technology*, 39, 6477-6486.

Lin, M. Y., Lindsay, H. M., Weitz, D. A., Ball, R. C., Klein, R., and Meakin, P. (1989) "Universality in colloid aggregation", *Nature*, 339, 360-362.

Oles, V. (1992) "Shear induced aggregation and breakup of polystyrene latex particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 154, 351-358.

Serra, T., and Casamitjana, X. (1998) "Effect of the shear and volume fraction on the aggregation and breakup of particles", *AIChE Journal*, 44, 1724-1730.

Spicer, P. T., and Pratsinis, S. E. (1996) "Shear induced flocculation : the evolution of floc structure and the shape of size distribution at steady state", *Water Research*, 30, 1048-1056.

Stumm, W., and Morgan, J.J. (1981) *Aquatic Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.

Podaru, C., Danilescu, C., Sonea, D., Pacala, A., Vlaicu, I., Cosma, C., Burtica, G., Manea, F., and Orha, C. (2005) "A comparative study of two groundwater treatment pilot plants", *Transaction on Ecology and the Environment*, 111, 149-157.

Posselt, H. S., Anderson, F. J., and Weber, W. J. (1968) "Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide", *Environmental Science and Technology*, 2, 1087-1093.

Teng, Z., Huang, J. Y., Fujita, K., and Takizawa, S. (2001) "Manganese removal by hollow fiber micro-filter. Membrane separation for drinking water", *Desalination*, 139, 411-418.

Yamamura, H., Chae, S., Kimura, K., and Watanabe, Y. (2007) "Transition in fouling mechanism in microfiltration of a surface water", *Water Research*, 41, 3812-3822

鄭宏德 (1991),「氧化鐵覆膜濾於濾砂表面及其吸附重金屬能力之研究」, 國立台灣大學環境工程研究所碩士論文。

陳國政 (2005),「以離子被覆法沉積具光致親水性奈米複合碳膜之研究」, 國立成功大學微機電系統工程研究所碩士論文。

金映君 (2006),「檸檬酸鹽/Fe(III)、矽酸鹽/ Fe(III)合成氧化鐵吸附砷之研究」, 國立中山大學海洋環境與工程學系碩士論文。

徐嘉婉 (2008),「以微過濾程序去除地下水中鐵錳研究」, 逢甲大學環境工程與科學研究所碩士論文。

朱敬平 (2009),「以薄膜單元處理淨水場反洗廢水之可行性研究」, 台灣自來水股份有限公司委託計畫

王雅君 (2009),「以 PTFE 中空絲纖維膜去除地下水鐵錳之操作效能研究」, 國立中興大學環境工程學系碩士學位論文。