

國立交通大學
環境工程研究所

碩士論文

MF 薄膜搭配淨水操作程序處理水庫水之
薄膜過濾效能與積垢研究

Membrane filtration performance and fouling analysis of
MF membrane-assisted water treatment for reservoir water

研究生：彭建文

指導教授：黃志彬 教授

中華民國 100 年 10 月

MF 薄膜搭配淨水操作程序處理水庫水之薄膜過濾
效能與積垢研究

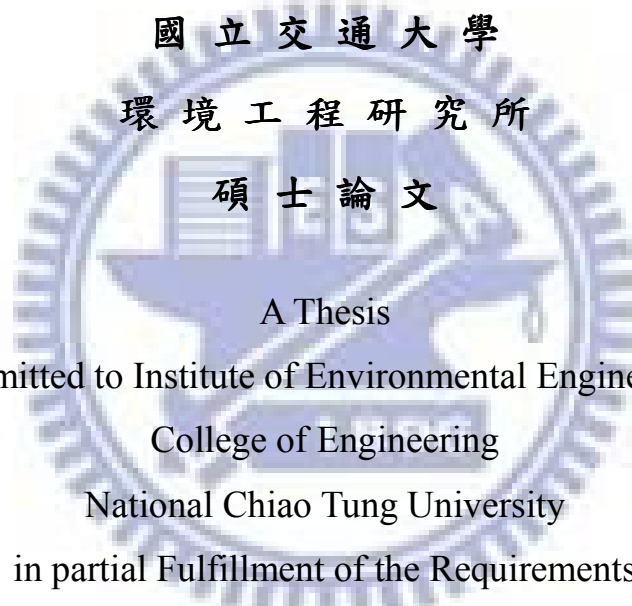
Membrane filtration performance and fouling analysis of MF
membrane-assisted water treatment for reservoir water

研究生：彭建文

Student : Jian Wen Peng

指導教授：黃志彬

Advisor : Chihpin Huang



國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Environmental Engineering

October 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 100 年 10 月

MF 薄膜搭配淨水操作程序處理水庫水之 薄膜過濾效能與積垢研究

研究生: 彭建文

指導教授: 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在於薄膜積垢，自然水體中天然有機物(natural organic matter, NOM)及藻類有機物(algal organic matter, AOM)因其中成分特性差異相當大，其對薄膜過濾通量及積垢特性之影響也不盡相同，先前研究顯示原水中親水性物質(如多醣類或蛋白質等)含量高較容易使薄膜阻塞，此外水體中有機及無機物質在相互作用下也會導致薄膜不可逆之阻塞，然而較少的研究針對相同孔徑及材質之薄膜在不同親疏水性表面下對水庫水及經淨水操作程序後分別過濾效能及對不同薄膜所造成之不可逆積垢探討。

本研究利用掃流式薄膜模組以不同孔徑之親/疏水性 microfiltration (MF) 薄膜分別過濾寶一水庫表層水(優養化水體)、寶山給水廠原水、沉澱池出流水及快濾池出流水，以了解各薄膜在搭配現有淨水操作程序下處理水庫水之薄膜過濾效能與積垢。

研究結果發現疏水性 polytetrafluoroethylene (PTFE) 薄膜對於水庫水中大分子具 UV_{254} 吸收度之 NOM 之移除能力優於表面改質後親水性 PTFE 薄膜，但通量

衰減較為嚴重。而親水性 PTFE 薄膜經水洗後之通量回復率優於疏水性 PTFE 薄膜。以薄膜處理寶一水庫表層水時發現，因水中藻類可能無法承受掃流式模薄模組所施加之剪力，而導致藻類細胞破裂並釋放藻類胞器及有機物質至水體中，造成薄膜處理後之滲濾液溶解性有機碳(dissolved organic carbon, DOC)上升。在寶山給水廠沉澱池出流水方面，因為其顆粒皆為不易沉降且被放大之顆粒物質，其結構較為鬆散，其顆粒也無法承受模組所施加之剪力作用，導致薄膜處理後之滲濾液 DOC 上升。在比較各薄膜過濾四種進流水後，使用 0.1 μm 親水性 PTFE 薄膜置於給水廠快濾池後處理水庫水可獲得最佳之水質及通量回復率。

薄膜過濾搭配淨水操作程序處理水庫水其薄膜表面積垢物以全反射傅立葉轉換紅外光譜儀(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)分析主要為多醣類及蛋白質類物質，而以螢光激發放射矩陣(excitation-emission matrix, EEM)分析清洗薄膜後之脫附液可得知芳香族蛋白類、溶解性類微生物、類腐植酸及類黃酸等有機物也會造成薄膜積垢。分析清洗薄膜之脫附液發現鹼洗效果最佳，可脫附大量之有機物及無機離子。而以 HCl 清洗薄膜，對有機物清洗效果有限，僅能有效脫附鐵離子。

在不同水質條件下，會影響薄膜積垢、出流水品質及清洗後之通量回復率，所以不同水質條件下須搭配不同前處理以延長薄膜壽命，以利薄膜操作。

關鍵字：薄膜、孔徑大小、親疏水性、積垢物、前處理

Membrane filtration performance and fouling analysis of MF membrane-assisted water treatment for reservoir water

Student: Jian Wen Peng

Advisors: Chihpin Huang

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Membrane processes have been widely applied in water treatment. However, membrane fouling is the main issue in practical application. Likewise, the rate of filtration will also be affected by the membrane characteristics, pore distribution, operational condition, as well as the water properties. This study is aimed in investigating those parameters effect on membrane microfiltration efficiency.

In this study, the HPO PTFE and HPI PTFE membrane with different pore size were applied in cross-flow filtration module to treat four kinds of water from different sources, i.e.; from Baoshan reservoir surface water and Baoshan water treatment plant (WTP) taken at different sampling point, namely raw water, sediment tank effluent, and filtration tank effluent. Other than examining the effect of membrane fouling on treated water qualities; the flux decline, the composition of foulants and membrane fouling cause were also investigated. UV spectrometer at 254 nm absorbance was applied to determine the NOM concentration. TOC analyzer and ICP-MS were utilized for organic and inorganic content analysis respectively. Membrane surface composition was observed by using FTIR whilst the influent or permeate solution composition was determined by EEM.

Comparing both kinds of membrane performance, the results indicate that the HPI membrane had higher recovery after back flush, however HPO membrane have advantage in improved NOM removal. In term of water characteristic effect; treated water from Baoshan reservoir surface water and sediment tank effluent showed higher DOC content. The reservoir surface water originally has larger amount of algae than other water while effluent of sediment tank have loose structure particle content. Hence, when these water underwent cross-flow filtration, the shear forces would induce the cell breakage and particle rupture that cause organic matter release and eventually further increase the DOC concentration in water. Overall, the raw water of Baoshan WTP can achieve higher flux recovery and enhanced water quality than others. After cross-flow filtration operation, chemical cleaning by NaOH and HCl was applied to each membrane. It was found out that HCl can only desorbed limited amount of organic but effectively removed iron ion off the membrane surface. Contrary, NaOH can successfully wash off either inorganic ions or organic matters including humic acid, fulvic acid, protein-like compound and soluble by product like compound. From FTIR analysis result, it was definite that the foulants are mainly composed of some hydrophilic compounds, such as polysacharine and protein like materials.

It is conclusive that in membrane treatment; membrane fouling, effluent quality and flux recovery will be affected by the properties of water being treated. The study shows that overall, using 0.1 μm HPI PTFE give better water quality and flux recovery. Moreover, proper pretreatment process can be applied to improve the operational performance.

Key words: membrane, pore size, hydrophilicity, fouling, pretreatment

致謝

首先要先感謝黃志彬老師及袁如馨教授的教誨，在研究及課業上給予相當多的資源及幫助，讓學生能有較廣的視野面對研究；也非常感謝口試委員李篤中老師、劉志成老師、吳志超老師的指點，能讓學生的研究論文更加完整。

在本論文研究過程，先要感謝育俊學長、志麟學長、文彬學長及 OK 學姊在各方面的大力幫忙；特別感謝台大化工李篤中老師實驗室無私地提供儀器及雅玲學姊常常不厭其煩的協助，還要謝謝寶山給水廠提供場地及寶一水庫提供原水，才能使得實驗順利完成。也非常感謝同一屆 SUSU、文美、八舖及阿富同學大力的幫忙，無數的原水採樣都由巴舖及阿富協助才能順利進行，可怕的投影片及 WORD 格式如果沒有 SUSU 及 OK 大哥幫忙恐怕很難完美呈現。

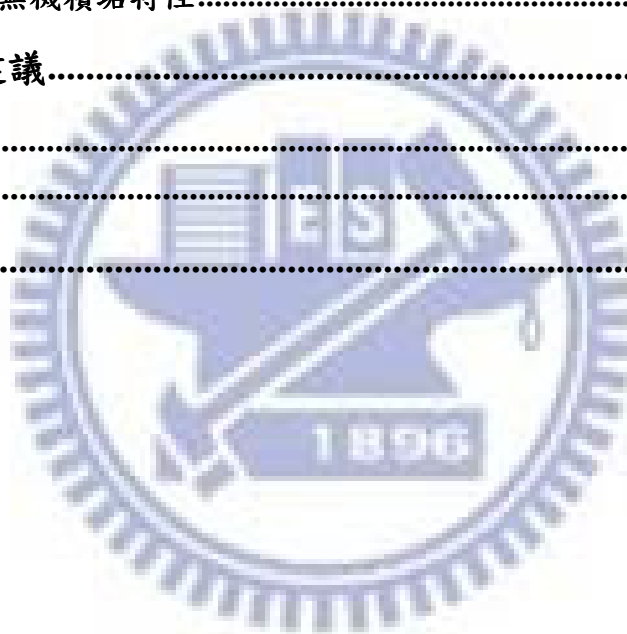
在研究所生活中，也相當感謝已經畢業的阿賢、信元、恰恰及加薪傳授的實驗小技巧，及學弟妹 VIVI、阿飄、老木、小胖及采花不時地的協助，及在最後一個月不眠不休幫忙的世凱學弟。平常研究室輕鬆氣氛來源大王的模仿秀及柏廷和阿美不知道在演那齣的戲碼，還有助理群小甜、大為及漢杰的各方面幫忙，才能使得研究能在快樂及無憂下進行。

最後要感謝我的家人，能在精神及經濟上的無私付出，使我能無後顧之憂的專注於研究領域中。

目錄

摘要.....	i
Abstract.....	iii
致謝.....	viii
表目錄.....	viii
圖目錄.....	ix
第一章 前言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 水庫水質特性.....	3
2.2 薄膜特性對水中有機物過濾之影響.....	5
2.3 水中有機物對薄膜過濾之影響.....	6
2.4 薄膜清洗方式.....	11
第三章 研究方法與實驗材料.....	13
3.1 研究架構與方法.....	13
3.2 實驗材料與設備.....	14
3.2.1 薄膜材料及薄膜模組.....	14
3.3 水質分析儀器及方法.....	17
3.3.1 濁度分析方法.....	17
3.3.2 總有機碳分析設備.....	17
3.3.3 UV ₂₅₄ 吸光值.....	18
3.3.4 高效能液相層析儀—分子大小層析排斥法.....	18
3.3.5 雷射奈米顆粒/界達電位及分子量量測儀.....	19
3.3.6 葉綠素 a 分析.....	19
3.4 薄膜與其積垢物之分析方法.....	20
3.4.1 傅立葉紅外線光譜儀分析.....	20
3.4.2 場發式掃描式電子顯微鏡分析.....	20
3.4.3 感應耦合電漿質譜儀.....	20
3.4.4 三維螢光激發-散射光譜.....	20

第四章 結果與討論.....	22
4.1 進流水水質特性對薄膜過濾之影響.....	22
4.1.1 過濾通量.....	22
4.1.2 濁度去除.....	28
4.1.3 溶解有機物移除.....	31
4.2 薄膜過濾移除之有機物特性探討.....	37
4.2.1 以螢光 EEM 探討有機物特性.....	37
4.2.2 溶解性有機物分子量分布.....	44
4.3 不同進流水對薄膜積垢特性之影響.....	46
4.3.1 薄膜表面有機積垢物分析.....	46
4.3.2 薄膜有機積垢特性.....	54
4.3.3 薄膜無機積垢特性.....	64
第五章 結論與建議.....	67
5.1 結論.....	67
5.2 建議.....	67
參考文獻.....	68



表目錄

表 2-1 統整 NOM 及 AOM 之積垢物質及研究方法	9
表 2-2 常用薄膜化學清洗選擇	11
表 3-1 實驗薄膜基本性質	15
表 4-1 各進流水之水質參數	23
表 4-2 薄膜經水洗後之通量恢復率	28
表 4-3 水庫表層水之不同薄膜過濾測試-進出流水螢光 EEM 圖譜之分布	40
表 4-4 水庫表層水之不同薄膜過濾測試-進出流水螢光之 AFI 與比例	40
表 4-5 原水之不同薄膜過濾測試-進出流水螢光 EEM 圖譜之分布	41
表 4-6 原水之不同薄膜過濾測試-進出流水螢光之 AFI 與比例	41
表 4-7 沉澱池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水螢光 EEM 圖譜之分布	42
表 4-8 沉澱池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水螢光之 AFI 與比例	42
表 4-9 快濾池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水螢光 EEM 圖譜之分布	43
表 4-10 快濾池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水螢光之 AFI 與比例	43
表 4-11 薄膜過濾各進流水及其滲濾液之水中溶解性有機物分子量分布	45
表 4-12 以 ATR-FTIR 分析薄膜表面有機積垢物之彙整	53
表 4-13 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液之螢光 EEM 圖譜-水庫表層水	59
表 4-14 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液之螢光 EEM 圖譜-原水	60
表 4-15 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液之螢光 EEM 圖譜-沉澱池出流水	61
表 4-16 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液之螢光 EEM 圖譜-快濾池出流水	62
表 4-17 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含成分及濃度-水庫表層水	63
表 4-18 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含成分及濃度-原水	64
表 4-19 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含成分及濃度-沉澱池出流水	65
表 4-20 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含成分及濃度-快濾池出流水	66

圖目錄

圖 3-1 研究架構.....	14
圖 3-2 掃流式平板模組測試裝置在寶山水廠之全景.....	16
圖 3-3 掃流式平板薄膜模組.....	16
圖 3-4 以 SEM 觀察乾淨薄膜表面(a) HPI PTFE-1、(b) HPI PTFE-2、(c) HPO PTFE-1、(d) HPO PTFE-2	17
圖 4-1 水庫表層高藻水之優勢藻種：(1)沼澤顛藻、(2)小環藻、(3)舟形藻	23
圖 4-2 薄膜過濾寶一水庫表層水產水產水通量變化.....	24
圖 4-3 薄膜過濾寶山給水廠原水產水通量變化.....	25
圖 4-4 薄膜過濾寶山給水廠沉澱池出流水產水通量變化.....	25
圖 4-5 薄膜過濾寶山給水廠快濾池出流水產水通量變化.....	26
圖 4-6 水庫表層水之不同薄膜過濾測試-進出流水濁度及其濁度去除率	29
圖 4-7 原水之不同薄膜過濾測試-進出流水濁度及其濁度去除率	29
圖 4-8 沉澱池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水濁度及其濁度去除率	30
圖 4-9 快濾池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水濁度及其濁度去除率	30
圖 4-10 水庫表層水之不同薄膜過濾測試-進出流水 UV ₂₅₄ 吸收度及其 UV ₂₅₄ 移除率	31
圖 4-11 原水之不同薄膜過濾測試-進出流水 UV ₂₅₄ 吸收度及其 UV ₂₅₄ 移除率.....	32
圖 4-12 沉澱池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水 UV ₂₅₄ 吸收度及其 UV ₂₅₄ 移除率	32
圖 4-13 快濾池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水 UV ₂₅₄ 吸收度及其 UV ₂₅₄ 移除率	33
圖 4-14 水庫表層水之不同薄膜過濾測試-進出流水 DOC 濃度及其 DOC 移除率	34

圖 4-15 原水之不同薄膜過濾測試-進出流水 DOC 濃度及其 DOC 移除率	35
圖 4-16 沉澱池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水 DOC 濃度及其 DOC 移除率	35
圖 4-17 快濾池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水 DOC 濃度及其 DOC 移除率	36
圖 4-18 以螢光 EEM 分析薄膜進流水各成分之比例:(1)水庫表層水、(2)原水、(3)沉澱池出流水、(4)快濾池之出流水.....	38
圖 4-19 各薄膜進流水之溶解性有機物分子量分布	45
圖 4-20 以不同溶劑清洗薄膜之膜表面 ATR-FTIR 圖譜(a) HPI PTFE-1、(b) HPI PTFE-2、(c) HPO PTFE-1、(d) HPO PTFE-2-水庫表層水	49
圖 4-21 以不同溶劑清洗薄膜之膜表面 ATR-FTIR 圖譜(a) HPI PTFE-1、(b) HPI PTFE-2、(c) HPO PTFE-1、(d) HPO PTFE-2-原水	50
圖 4-22 以不同溶劑清洗薄膜之膜表面 ATR-FTIR 圖譜(a) HPI PTFE-1、(b) HPI PTFE-2、(c) HPO PTFE-1、(d) HPO PTFE-2-沉澱池出流水	51
圖 4-23 以不同溶劑清洗薄膜之膜表面 ATR-FTIR 圖譜(a) HPI PTFE-1、(b) HPI PTFE-2、(c) HPO PTFE-1、(d) HPO PTFE-2-快濾池出流水	52
圖 4-24 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含 TOC 濃度-水庫表層水.....	57
圖 4-25 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含 TOC 濃度-原水.....	57
圖 4-26 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含 TOC 濃度-沉澱池出流水.....	58
圖 4-27 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含 TOC 濃度-快濾池出流水.....	58
圖 4-28 以不同溶劑清洗薄膜(a)水庫表層水、(b)原水、(c)沉澱池出流水、(d)快濾池出流水後之脫附液經螢光 EEM 分析其各成分之比例.....	63

第一章 前言

1.1 研究背景

薄膜處理程序在淨水處理中佔有很大的優勢，可減少污泥產生量、出流水水質穩定、自動化操作節省人力、佔地面積較小及有效控制消毒副產物的產生等優點，但薄膜在操作上最大的問題在於薄膜積垢，薄膜積垢會使得出流水減少、透模壓力增加、影響出流水品質、造成薄膜壽命減短徒增成本花費，而造成薄膜積垢之成因複雜，包括不同的薄膜材質、薄膜孔徑大小、薄膜操作條件及複雜的原水條件等因素皆會影響薄膜積垢之速率。

水體中 NOM 及藻類有機物(algal organic matter, AOM)，其對薄膜過濾通量及積垢特性之影響也不盡相同，此外水體中有機及無機物質在相互作用下也會導致薄膜不可逆之阻塞，然而較少的研究針對相同孔徑及材質之薄膜在不同親疏水性表面下對水庫水及經淨水操作程序後分別通量表現及對不同薄膜所造成之不可逆積垢探討。此次實驗採用掃流式薄膜模組，以不同孔徑之親、疏水性之聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)薄膜分別對新竹寶山給水廠原水、沉澱池出流水及快濾池出流水作過濾試驗。寶山給水廠於 2008 年濾池曾發生嚴重堵塞事件，導致無法正常供水，而寶山給水廠之原水源來自寶一水庫及寶二水庫，而寶一水庫當時含有大量藻類而造成給水廠濾池嚴重堵塞，所以特此採用寶一水庫表層水模擬當寶山給水廠面臨優養化水體之情況。比較原水、原水經過傳統的混凝/沉澱程序之出流水、原水經過傳統混凝沉澱及快濾後之出流水及優養化水體對於薄膜之滲濾液之品質、流量及進流水與薄膜積垢之關係。

1.2 研究目的

- (1) 以掃流式平板模組(cross flow)探討不同孔徑之疏水性 PTFE (MF)薄膜及其改質後之親水性 PTFE (MF)之薄膜處理不同進流水之過濾效能。
- (2) 探討各薄膜進流水特性對薄膜積垢及薄膜清洗之影響。



第二章 文獻回顧

2.1 水庫水質特性

由於台灣飲用水源大部分是來自水庫水，所以水庫水質影響民眾健康很大，其中成分非常複雜，包括有機物、無機物及藻類等。

1. 天然有機物

有機物質是影響水質相當關鍵的因素。因為水中有機物會引起的色、嗅、味、微生物生長及導致消毒副產物(disinfection by-products, DBPs)，所以 USEPA 要求各水廠嚴格降低 NOM 含量以控制 DBPs，水體有機物濃度對水處理影響具有顯著的重要性。

2. 藻類

而近年來因河川及湖泊等遭受人類汙染，使得水體中養分增加，進而形成優養化現象，使湖泊生態改變，水生植物大量生長，造成水庫使用年限之縮短，依其程度可分為三種等級，貧養、中養及優養。在水質方面會使得 pH 上升、底層溶氧減少、甲烷、硫化氫、鐵、錳及溶解性磷增加，且如果藻類死亡會釋放出細胞內毒素，藻類毒素濃度大到某一限度時會造成魚類之死亡。在傳統水處理方面，會阻礙膠羽之形成、阻塞濾床、汙泥量大增及加氯量大增造成三鹵甲烷增加生成 (Mouchet, 1998)。

目前國內處理現況，以傳統處理程序居多，多具有前加氯、混凝沉澱、過濾其後加氯程序。由於前加氯會對藻體造成破壞，使代謝物釋出，造成後續處理程序的困難度增加，因此，高級淨水程序開發使用日益迫切。

近十年薄膜程序已被廣泛應用在淨水處理，可以(1)有效控制消毒副產物及其前驅物，降低飲用水中消毒副產物產生之疑慮；(2)去除影響適飲性物質(如硬度、色度與濁度等等)；(3)減少水中之有機物，降低配水系統中微生物再生長潛能；(4)有效去多項水中有機及無機物質^(蘇，2010)。



2.2 薄膜特性對水中有機物過濾之影響

以薄膜過濾處理水中有機物會受薄膜材質、孔徑、親疏水性影響其過濾效率、積垢機制及積垢物種類。薄膜孔徑會影響薄膜過濾之處理通量及積垢特性，較大孔徑之薄膜，其過濾之初始通量大於小孔徑薄膜之過濾初始通量，但過濾後之不可逆積垢之程度較高；而小孔徑之薄膜過濾後反洗之通量回復率較高^(Lee, 2008; Schäfer, 2000; Yuan, 2000)。Lee (2008)以不同孔徑之親水性微過濾(microfiltration, MF)薄膜進行 NOM 水樣過濾試驗，在固定壓力過濾試驗中，發現大孔徑薄膜之主要積垢型式為不可逆積垢，此乃因中、低分子量化合物沉積在薄膜孔洞內部所致。另外，超過濾(ultrafiltration, UF)薄膜孔徑大小與有機物移除機制關係密切，孔徑越小對溶解性有機物(dissolved organic carbon, DOC)移除率越高^(Schäfer, 2000)。

此外，薄膜親疏水性也會影響薄膜過濾之積垢特性，如疏水性薄膜通常與水中疏水性有機物產生疏水性作用，導致薄膜阻塞而降低過濾液通量^(Gray, 2007)，其孔洞阻塞物質不易用水反洗去除，導致不可逆積垢；親水性薄膜過濾疏水性有機物後孔洞阻塞物經水反洗後較易被去除，其不可逆積垢程度較低^(Gray, 2008; Gray, 2007; Lee, 2008)。Lee (2008)研究中使用相同孔徑之親水及疏水性 MF 薄膜進行表面水過濾試驗，發現薄膜積垢物主要為天然有機物，且疏水性薄膜之有機積垢較親水性薄膜嚴重。另外，疏水性薄膜其初始通量衰減較快，而薄膜藉由反洗，親水性的薄膜通量回復率較疏水性薄膜高^(Gray, 2008)。由此可知，親水性薄膜處理天然有機物所產生之薄膜不可逆積垢程度較輕，故用水反洗後可獲得較高的通量回復率。

可以總結得知，越小孔徑之薄膜其有機物去除率較高，雖然初始通量較低，但反洗後通量回覆率較高，而在大孔徑薄膜其積垢形式以不可逆積垢為主。

2.3 水中有機物對薄膜過濾之影響

水中有機物大致可分為天然有機物 NOM 及藻類有機物 AOM，因有機物其中成分特性差異相當大，其對薄膜過濾通量及積垢特性之影響也不盡相同，水體中不同性質之有機物對薄膜過濾之影響詳述如下。

1. 天然有機物對薄膜過濾之影響

天然有機物分子量大小會影響其在水中之傳輸性及活性，不同分子量大小與形成消毒副產物也有強烈之關聯性，且薄膜過濾有機物之去除效率及其積垢與有機物分子量分佈密切相關^(Yamamura, 2007; Lee, 2005; Lee, 2008)。Yamamura (2007)藉由高效能液相層析儀—分子大小層析排斥法(high performance liquid chromatography–size exclusion, HPLC-SEC)分析 MF 及 UF 薄膜處理表面水，過濾前後之水中有機物分子量分佈結果發現，小分子量疏水性物質(腐植酸)會先吸附在薄膜孔洞內，造成膜孔縮小，再由大分子量親水性(碳氫類化合物)持續阻塞薄膜孔洞及累積薄膜表面形成濾餅(cake)^(Yamamura, 2007)。另外，Lee (2005)以 MF 及 UF 進行天然原水過濾試驗，發現薄膜過濾具大分子有機物之原水會產生嚴重的薄膜通量衰減，此乃因大分子量有機物堵塞薄膜表面形成可逆積垢所致。然而，MF 及 UF 薄膜在移除低分子量 NOM (300-1,000 Da)並沒有明顯去除效果，但膠體 NOM (50-100 kDa)可藉由 UF 薄膜所攔截^(Lee, 2008)。

天然有機物之不同親疏水性質也會影響其與薄膜之相互作用^(Lee, 2004; Fan, 2001; Kimura, 2007; Kennedy, 2005)。Lee (2004)利用相同孔徑之親水性及疏水性 MF 薄膜與相同孔徑之親水性及疏水性 UF 薄膜分別過濾四種不同來源之原水，結果顯示原水中大分子量親水性物質(如多醣類或蛋白質)含量高容易使薄膜阻塞。此外有實驗利用 UF 薄膜進行原水過濾試驗，將薄膜積垢潛勢由高至低排序，分別為 hydrophilic > hydrophobic > transphilic organic 三部分，而 hydrophilic organics 造成之不可逆

積垢最為嚴重，其中多醣類(>20,000 Da)是導致薄膜阻塞的主因(Kennedy, 2005)。另外有學者利用疏水 PVDF (MF)及改質後親水性 PVDF (MF)分別過濾三種原水，利用樹脂分離原水親疏水性，發現各種積垢物造成薄膜積垢潛勢高低排序為 hydrophilic neutral > hydrophobic acids > transphilic acids > hydrophilic charged，由此可知親水中性物質是造成這兩種 MF 薄膜通量衰減的主因(Fan, 2001)。另外有研究使用 5 種 MF/UF 薄膜對四種不同水質條件做過濾試驗，顯示無論哪種水質條件，親水性物質皆是造成這五種薄膜不可逆積垢的主因(Kimura, 2007)。此外，Kimura (2004)利用 UF 薄膜過濾原水，進一步使用螢光激發放射矩陣(excitation-emission matrix, EEM)分析得知薄膜阻塞物質較多親水中性物質(Kimura, 2004)。

此外，水體中有機及無機物質在相互作用下會導致薄膜不可逆之阻塞，會隨著水中之矽、鐵、錳、碳水化合物、蛋白質及腐植物質成分而有所不同，通常在自然界中，有機物會偏向吸附在其他顆粒(膠體或微量元素),造成顆粒性物質容易阻塞薄膜表面(Kennedy, 2008)。在天然水體有機物也易與二價離子(Ca^{2+} and Mg^{2+})鍵結造成薄膜阻塞，由於帶羧基官能基之 NOM 與二價離子有強烈鍵結，而 Ca^{2+} 與 NOM 的羧基鍵結力遠大於 Mg^{2+} (Ahn, 2008)。其他學者則認為鈣離子會使腐植酸之溶解性降低並降低腐植酸之負電性，促使 NOM 產生聚集(Zularisam, 2006)。腐植酸及褐藻酸鹽(多醣類)分別單獨存在水中時，經薄膜過濾產生之積垢為可逆性積垢，而腐植酸在增加鈣離子添加狀況下，會促使腐植酸間之靜電排斥力降低，造成腐植酸於薄膜上之吸附量增加，當薄膜過濾具鈣離子之多醣體溶液時，薄膜不可逆積垢程度會顯著增加，此乃因鈣離子-褐藻酸鹽錯合物凝膠產生，增加薄膜表面不可逆積垢程度(Jermann, 2007)。另外，鈣離子會與有機物質形成錯合物造成通量下降，由於薄膜表面性質被改變及部分薄膜孔洞阻塞(pore plugging)，膠體的大小和薄膜孔洞大小接近也容易因為孔洞阻塞造成薄膜通量下降，而較大的膠體(黏土和微生物)則會形成濾餅層(Schäfer, 2000)。當以 MF 薄膜過濾原水時，水中相對較大粒徑之物質(鐵、碳水化合物及蛋白質)會先阻塞薄膜孔徑，使得薄膜孔徑變小，隨之較小粒

徑之物質(錳及腐植質)將已變小的薄膜孔徑阻塞成更小孔徑，進而由小粒徑物質形成不可逆的濾餅堆疊(Yamamura, 2007)。

由以上文獻之研究結果可知，薄膜之不可逆積垢可以歸類為大分子量親水性物質(多醣類)或無機物與有機物之交互作用所造成。MF 及 UF 薄膜過濾皆無法有效去除小分子量溶解性有機物，而阻塞薄膜物質由大分子量所造成。綜合上述可知，造成薄膜之不可逆積垢，主要為親水性物質(如多醣體及蛋白質)。

2. 藻類有機物對薄膜過濾之影響

天然原水中藻類有機物可藉由 MF 及 UF 薄膜處理技術去除，其藻類去除率可達到 99.9999% 以上(Lee, 2008)。而在去除藻類過濾試驗中，雖然會對藻類細胞造成部分破壞，但不會有明顯藻類毒性因為藻類被破壞而釋放(Chow, 1998)。薄膜過濾藻類產生之積垢特性會受水中藻類有機物成份影響(Spinette, 2008)，藻類有機物是由具有較高親水性物質(蛋白質類和多醣類)組成(Her, 2004)。有學者利用薄膜分離小球藻，藉由傅立葉紅外線光譜儀分析(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)可得知小球藻表面由蛋白質類及多醣體類所組成(Hung, 2006)。藻類細胞堆積在薄膜表面上造成之積垢大部分屬可逆性積垢，而藻類細胞產生之有機物則會造成薄膜之不可逆積垢程度增加(Spinette, 2008)。AOM 溶液阻塞薄膜物質為蛋白質類及多醣類(Her, 2004)，蛋白質類物質會和酰胺鍵結，多醣類物質會和醇類產生交聯(cross-linkage)(Lee, 2006)。另外，有學者發現 AOM 中的多醣類會與疏水性薄膜產生非極性之鍵結造成不可逆積垢增加(Hung, 2006)。藻類受到剪力作用時可能導致破裂而導致藻類細胞裂解並釋放藻類胞器及有機物質釋放至水體中，發現有蛋白質及總有機碳濃度上升(Ladner, 2010)，此過程可能會導致薄膜不可逆積垢程度增加。

綜合上述，薄膜過濾水中有機物之積垢特性彙整如表 2-1 所示，由表列可知水中 NOM 積垢物主要為親水性物質(多醣類)，而 AOM 積垢物成份多為蛋白質類

及多醣類。NOM 阻塞物質是由於親水性物質分子量較大，容易被薄膜攔截所致，而 AOM 阻塞物質是因為其藻類本身之成份所致。

表 2-1 統整 NOM 及 AOM 之積垢物質及研究方法

有機物	薄膜	薄膜積垢物	儀器	文獻
NOM	MF	中性及帶電之親水性物質	FTIR	(Gray, 2007)
		低芳香族中性物質	XAD, UV	(Fan, 2001)
	UF	親水中性 (多醣類)	EEM	(Kimura, 2004)
		多醣類	HPLC-SEC	(Kennedy, 2005)
	MF, UF	多醣類	HPLC-SEC, FTIR	(Lee, 2004)
		親水性物質	XAD	(Kimura, 2007)
AOM	MF		-	(Spinette, 2008)
		蛋白質及多醣類	FTIR	(Hung, 2006)
	MF, UF		HPLC-SEC	(Lee, 2006)
	NF		FTIR	(Her, 2004)

為了使薄膜不可逆積垢降低，或使出流水品質更佳，現今在薄膜前處理常加上傳統混沉程序，以降低造成薄膜之不可逆積垢。通常不可逆積垢為親水性物質，親水性物質通常含有多醣類、脂肪族及蛋白質類，而多醣類來源通常是微生物活動所產生之物質，很難藉由混凝或一般吸附作用等預處理來去除^(Gray, 2007)。有學者利用 UF 薄膜過濾原水，發現進薄膜前預處理用前混凝和吸附是無法減緩薄膜不可逆積垢，只能降低薄膜可逆積垢^(Kimura, 2004)。另有學者指出如果添加高劑量混凝劑進行快混及慢混可以移除水體中多醣類及類蛋白質類，但如果 NOM 是造成薄

膜可逆積垢，則添加混凝劑容易增加薄膜阻力導致出流水通量下降^(Amy, 2008)。也有其他研究在薄膜過濾前加上 Alum 混凝前處理，可以減緩薄膜之阻塞速率，在反洗後親水性薄膜其回復率更高，而疏水性薄膜沒有因此有明顯之改變^(Gray, 2008)。所以可得知，如果在薄膜前處理增加混沉程序，其程序要能移除造成薄膜不可逆積垢物之親水性物質，才不至於造成反效果導致薄膜阻力增加使得通量下降。



2.4 薄膜清洗方式

薄膜操作一段時間後會有薄膜積垢問題，使得通量下降及透膜壓力上升等問題，這包含了一些因素，包含進流水之品質(顆粒粒徑分布、有機及無機物質含量及藻類等)及薄膜特性(孔徑大小、親/疏水性及材料性質等)，這些不同的特性導致薄膜積垢的成因及程度不一，所以要制定有效的薄膜清洗策略為一大挑戰。

近年來在薄膜清洗領域上有許多學者開始研究以超音波清洗，原理是當超音波發射在液體中，液體分子會受到高低壓的擠壓，使液體分子收縮膨脹，造成氣泡不斷生成與破壞。超音波的氣穴現象可以對水中溶解性有機物產生降解作用，有三種不同的途徑：(1)OH 離子基氧化；(2)熱裂解反應；(3)超臨界水氧化將水中比較難降解的化學物質降解^(Hoffmann, 1996)。而通常在使用超音波清洗薄膜時，會搭配化學藥劑，以加強其清洗之速率，表 2-2 介紹常用化學藥劑於薄膜不同性質積垢物清洗之選擇。

表 2-2 常用薄膜化學清洗選擇^(註：2004; Brant, 2010)

阻塞物質	清洗劑選擇
有機物	(1) 鹼液(NaOH) (2) 氧化劑(Cl ₂ 或 H ₂ O ₂) (3) 介面活性劑 (4) 螯合劑 (5) 酵素
生物性積垢	(1) 鹼液(NaOH) (2) 氧化劑(Cl ₂ 或 H ₂ O ₂) (3) 介面活性劑
金屬氧化物	(1) 酸液(HCl)
無機膠體	(1) 鹼液(NaOH) (2) 螯合劑

在薄膜化學清洗方式，常用 NaOH、HCl 及 NaClO 等化學藥劑搭配使用，使薄膜得以有效再操作使用。有學者研究利用 HCl 及 NaOH 溶劑脫附薄膜積垢物質，HCl 其不僅可以脫附薄膜之金屬物質亦可將部分有機物脫附下來，脫附之金屬物質大部分為 Fe，而脫附之有機物為碳水化合物類，推測可能 Fe 和碳水化合物形成錯合物造成薄膜之物理不可逆積垢；由 NaOH 溶劑脫附薄膜積垢，在試驗的三種薄膜積垢脫附物質皆很相似，皆為碳水化合物類，而在物理不可逆積垢中腐植質類含量相對較少，通量回復率上以 NaOH 清洗較 HCl 為佳^(Yamamura, 2007)。也有其他學者研究藉由 NaOH、HCl 及 NaClO 氧化劑脫附 UF 薄膜阻塞物質，NaOH 可脫附大量有機物質及 Al，可能是高濃度的 Al 與 NaOH 形成氫氧根錯合物如 $\text{Al}(\text{OH})^{-1}$ ，而其脫附有機物含有蛋白質類和碳水化合物類；由 NaClO 也可脫附大量有機物；用 HCl 溶劑清洗薄膜後，僅能脫附部分蛋白質類，及金屬物質^(Kimura, 2004)。總結可以得知，在清洗薄膜前，需要先對薄膜積垢成份有所了解，才能發揮清洗之最大成效，使得薄膜通量回復以利操作。

第三章 研究方法與實驗材料

3.1 研究架構與方法

研究架構如圖 3-1 所示，目的為探討寶山給水廠原水、沉澱池出流水、快濾池出流水及寶一水庫表層水(優養化水體)，以 MF 薄膜搭配掃流式薄膜模組進行過濾試驗，整套模組控測皆由電腦連線以截取其數據，並收集進流水及滲濾液，分析其濁度、DOC、UV₂₅₄、EEM 及 HPLC-SEC 以探討薄膜處理後之出流水品質及不同性質進流水對薄膜積垢影響，最後利用水洗及化學藥劑搭配超音波清洗薄膜，以 ATR-FTIR 分析薄膜表面有機積垢及以 TOC、EEM 及 ICP-MS 分析薄膜脫附液之有機物及無機物之成份及含量，進而了解薄膜積垢及物理不可逆積垢之成分，以建立 MF 薄膜搭配現有淨水程序處理水庫水之最適操作模式。



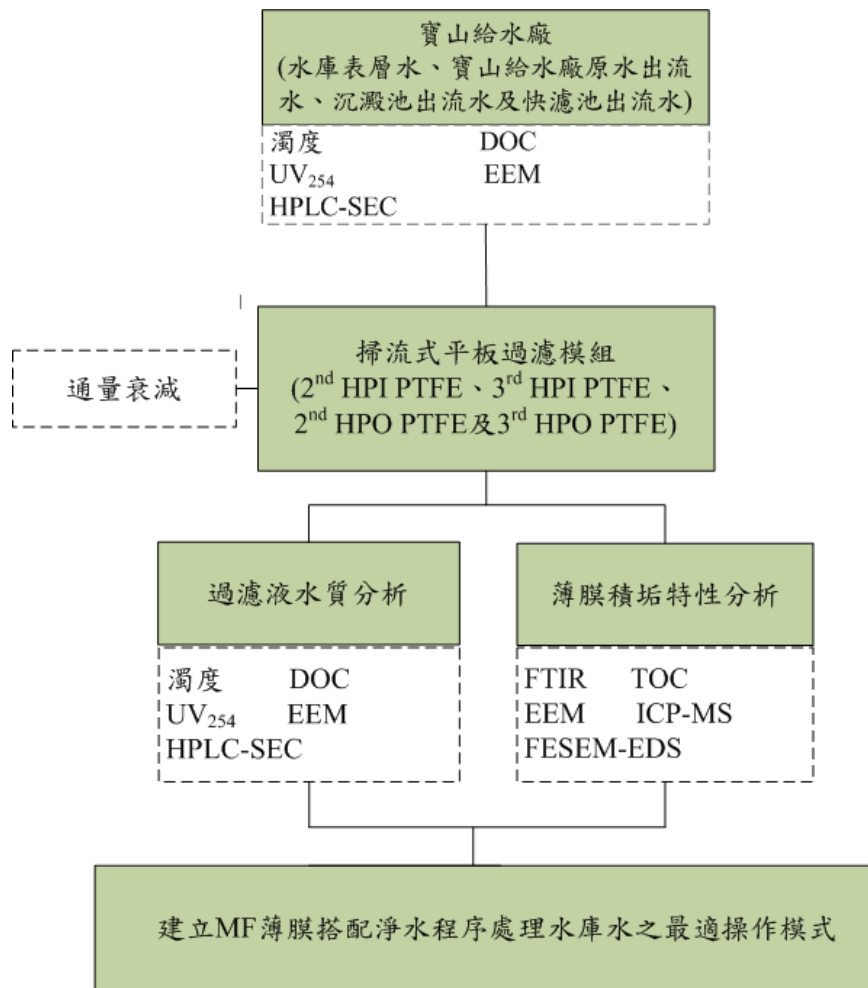


圖 3-1 研究架構

3.2 實驗材料與設備

3.2.1 薄膜材料及薄膜模組

薄膜模組由 GE Osmonics SEPA CFII (USA)所生產，為掃流式平板模組，薄膜材料由中原大學薄膜中心所提供不同平均孔徑大小之疏水性 PTFE 薄膜及其改質後親水性之 PTFE 薄膜，由表 3-1 所示。HPO PTFE-1、HPI PTFE-1、HPO PTFE-2 及 HPI PTFE-2 分別代表 0.1 μm 疏水性(hydrophobic, HPO) polytetrafluoroethylene (PTFE)薄膜及其改質後 0.1 μm 親水性(hydrophilic, HPI) PTFE 薄膜、0.75 μm 疏水性 PTFE 薄膜及其改質後 0.91 μm 親水性 PTFE 薄膜。疏水性 PTFE 薄膜在過濾

試驗前會以乙醇浸泡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掉薄膜表面殘留之乙醇。實驗進行以掃流式平板模組為主要設備，進流水直接進入至模組中，經薄膜過濾後所產生滲濾液(permeate)及濃縮液(concentrate)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 0.5 bar，過濾液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 3-2 為掃流式平板模組測試裝置在寶山給水廠之全景照，圖 3-3 為薄膜平板測試模組近照，圖 3-4 為利用掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)觀察空白薄膜表面。

表 3-1 實驗薄膜基本性質

class	membrane	pore diameter (μm)	effective area (cm^2)
MF	HPO PTFE-1	0.10	140
	HPI PTFE-1	0.10	
	HPO PTFE-2	0.75	
	HPI PTFE-2	0.91	

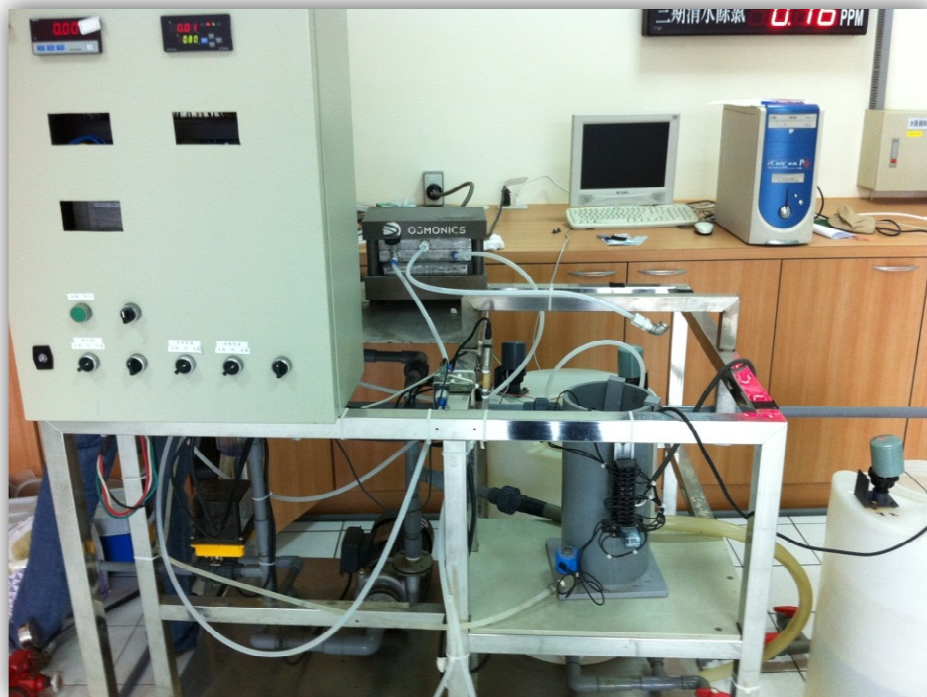


圖 3-2 掃流式平板模組測試裝置在寶山水廠之全景



圖 3-3 掃流式平板薄膜模組

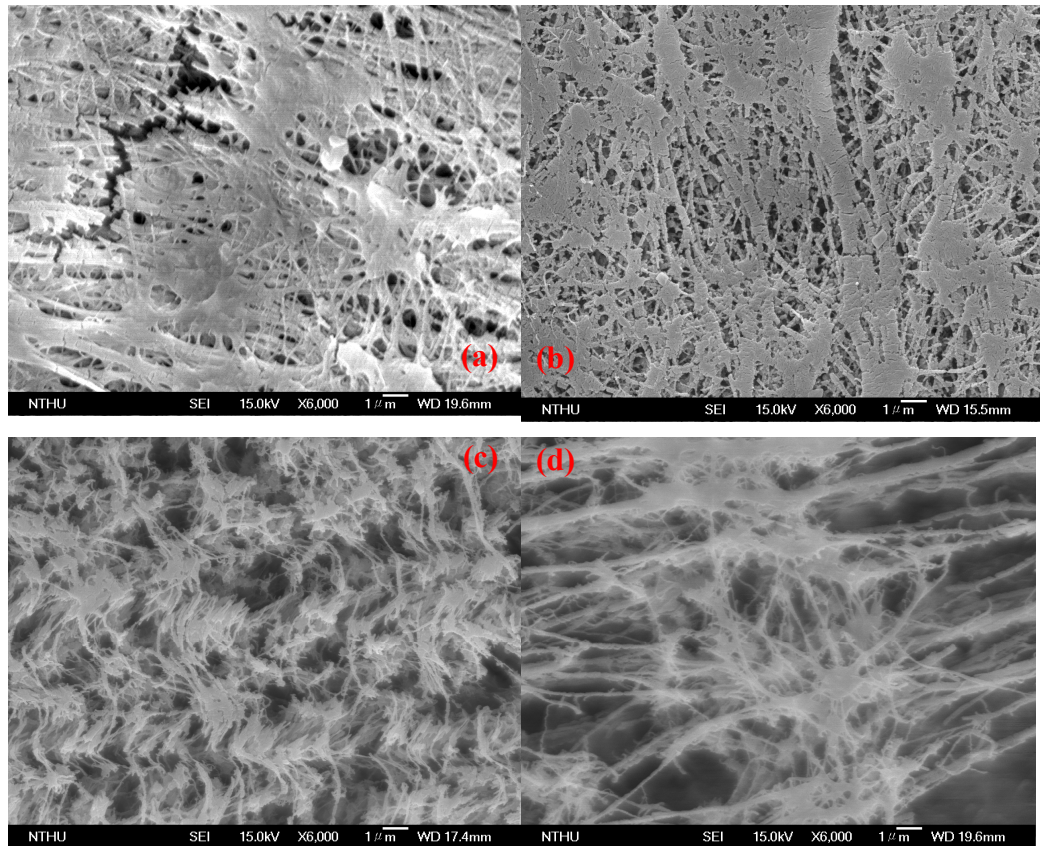


圖 3-4 以 SEM 觀察乾淨薄膜表面(a) HPI PTFE-1、(b) HPI PTFE-2、
(c) HPO PTFE-1、(d) HPO PTFE-2

3.3 水質分析儀器及方法

3.3.1 濁度分析方法

本實驗室所使用之濁度計為 WTW 公司所製，型號為 Turb 555，採鎢絲燈光源，適用分析濁度範圍為 0.02-1750 NTU。在濁度測定前須先開機三十分鐘以上，確保濁度計光源穩定後，再利用其標準液進行校正後即可分析樣品。

3.3.2 總有機碳分析分析

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 NOM 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，薄膜的電導方法中，其專利之薄膜可以隔離干擾離子，而只分析到 CO_2 ，得到更加準確的 TOC 值。若使用儀器分析低 TOC (<50 ppb) 在使用前需先進行歸零校正 (TC zero offset)，而在一般情況下則需進行 TC 校正，將 0.212 g 無水鄰苯二甲酸氫鉀 (anhydrous potassium hydrogen phthalate, KHP) 溶於 100 ml 去離子水中以配置成 1000 mg/L 之 TOC 標準液，再稀釋成檢量線所需之濃度以進行 TC 校正及配製 Na_2CO_3 標準液校正 IC 常數。

3.3.3 UV_{254} 吸光值

水中天然有機物其芳香族類發色基的共軛雙鍵在波長 254 nm 的光線下有吸收現象，在不同的有機物濃度會有不同的吸光值，而可以定量出有機物的濃度，實驗前先去離子水作零點校正，實驗時以固定 254 nm 波長進行量測，量測水樣經過薄膜處理前後的吸光值，便可求得有機物之去除效率，其值除上 DOC 為 SUVA 值 (specific ultraviolet absorption)，被用來推測有機物中芳香族的含量，本實驗室採用分光光度計機型 UV/Vis Spectrophotometer, Metertech SP-8001，採用之石英管其光徑為 1 cm。

3.3.4 高效能液相層析儀—分子大小層析排斥法

利用高效能液相層析儀 (HPLC, Waters Alliance 2695) 裝載分析級管柱 (TSKgel G3000SW_{XL}, Tosoh, Japan) 並配合光電二極體陣列偵測器 (photodiode array detector, PDA) 進行全波長分析。控制系統為 Waters 所生產 Empower 2 之介面軟體。HPLC-SEC 移動相 (mobile phase) 為 0.0024 M Na_2HPO_4 及 0.0016 M NaH_2PO_4 混合成 pH 6.8 再添加 Na_2SO_4 至離子強度 0.1M 之磷酸緩衝液，流速設定 0.8 ml/min。分析管柱為 TSKgel G3000SW_{XL} 之內徑、長度、平均粒徑及孔洞大小分別為 7.8 mm、30 cm、5 μm 與 250 Å，其內部填充具親水性表面之矽膠 (Silica gel)，其質地堅硬

之球狀矽膠具有低吸附與均勻孔洞等優點，注射體積為 50 μl ，水樣採集後先調整 pH 到 6.8 再過 0.2 μm 之醋酸纖維膜(cellulose acetate, Millipore)後，隨即上機。為了得知未知產物之分子量分佈，一般會以一系列已知分子量且分佈狹窄之高分子聚合物作為標準品，建立檢量線。本實驗採聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG, Fluka)作為標準品，分子量分別選用 20000、8000、4000、2000 及 400 Da，將標準品以 DI 水稀釋成 1 wt.%水溶液後靜置一天後使用，由各標準品 HPLC-SEC 圖譜可得其停留時間與分子量之關係式。根據 HPLC-SEC 之原理，基於分子與膠凝體間無任何交互作用之前提下，大分子相較於小分子不易進到膠體孔洞中，而在相對短的時間內被偵測到，因此在本實驗中 20000 Da 在最短的時間內被偵測到(約 8.987 mins)，而分子量最小之 400 Da，則接近 15.517 mins 才被偵測到。

3.3.5 雷射奈米顆粒/界達電位及分子量量測儀

為英國 Malvern 公司製造，型號為 Zetasizer Nano-ZS，適合量測儀低濃度顆粒之水樣，所能分析之粒徑範圍為 3 nm-10 μm 。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。

3.3.6 葉綠素 a 分析

參考環檢所公告之 NIEA E508.00B 之方法，每次固定一升水樣經玻璃纖維濾膜過濾後，在低光源下將濾膜浸泡於 10 ml 的 90%乙醇溶劑中，固定溫度 60 $^{\circ}\text{C}$ 三十分鐘以萃取其中葉綠素 a，再將其置入離心機，以 4000 g 離心十五分鐘，接著再以分光光度計分別量測萃取液經鹽酸酸化前後之吸光值，最後再以吸光值帶入公式計算水樣中葉綠素 a 之含量。

3.4 薄膜與其積垢物之分析方法

3.4.1 傅立葉紅外線光譜儀分析

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 10-15000 cm^{-1} 之吸收光譜，一般 IR 在 500-4000 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，需使用單點式 ATR (attenuated total reflectance)，以 ZnSe 晶體作為空白背景，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。

3.4.2 場發式掃描式電子顯微鏡分析

本實驗所使用 SEM 為日本 JEOL, JSM-6330F。由於薄膜不具導電性，故在進行 SEM 分析前需鍍上 90 秒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，以了解表面積垢物之物的型態。

3.4.3 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, ICP-MS) 用以半定量薄膜過濾前後之水質及經物理及化學清洗薄膜其脫附液之無機物成分分析，其廠牌及型號為美國 Perkin Elmer，SCIEX ELAN 5000。

3.4.4 三維螢光激發-散射光譜

利用 VARIAN 公司所生產的 Cary Eclipse 螢光儀，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有機物質之組

成。抽取適量樣品置入螢光專用四面透光石英比色槽中，實驗前須使用乙醇以超音波震盪方式將比色槽之表面有機物質汙染洗淨，再重覆以去離子水清洗比色槽，並以去離子水做為樣品偵測，藉以確定比色槽無汙染方可進行實驗。

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 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。

EEM 可用以定性及定量進流水、薄膜滲濾液及薄膜經物理及化學清洗所脫附之有機物之成分分析。在本研究數據處理上螢光強度以數字做為量化之基礎，參考文獻^(Chen, 2003)，將螢光光譜分為五種區塊，並假設在同一區塊皆有類似官能基性質，將每一區塊螢光強度值加總取平均值，稱之平均螢光強度(average fluorescence intensity, AFI)，以分析水體溶解性有機物其個別官能基含量，此外亦可利用比例代表水樣之特性，比例越高則表示水樣傾向該性質^(Chen, 2003; 林, 2009)。

第四章 結果與討論

4.1 進流水水質特性對薄膜過濾之影響

4.1.1 進流水水質對薄膜過濾通量影響

實驗採用新竹寶一水庫表層水、寶山給水廠原水、沉澱池出流水及快濾池出流水進行過濾測試，寶山給水廠其原水取自寶一水庫及寶二水庫，會因各水庫的水質狀況進行調度，主要供應科學園區一、二期廠房工業用水及新竹地區民生用水。

表 4-1 為寶一水庫表層水、寶山給水廠原水、沉澱池出流水及快濾池出流水水質基本性質，其顯示在傳統混沉及快濾等流程下，可將水體中濁度、DOC 及 UV₂₅₄ 降低。而在採樣期間，各進流水均檢測水樣中葉綠素 a 之含量，配合 Carlson 單一參數優養化標準，以判斷水體是否有優養化之情況，並藉由光學顯微鏡觀察優勢藻種。寶山水庫表層水採樣期間葉綠素 a 介於 8.29-15.99 µg/L，其數值對照 Carlson 單一參數優養化標準皆在優養以上，其優勢藻種以沼澤顫藻、小環藻及舟形藻為主(圖 4-1)。而寶山給水廠原水、沉澱池出流水及快濾池出流水皆未檢測出葉綠素 a 濃度。

表 4-1 各進流水之水質參數

	濁度 (NTU)	DOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	SUVA (L/mg·m)	顆粒粒徑 (nm)
寶山水庫 表層水	2.04 ± 0.27	1.13 ± 0.11	0.035 ± 0.004	3.10	1584.26 ± 413.28
寶山給水廠 原水	1.01 ± 0.50	1.44 ± 0.33	0.019 ± 0.001	1.32	1340.87 ± 413.28
寶山給水廠 沉澱池出流水	0.99 ± 0.05	0.95 ± 0.10	0.020 ± 0.002	2.11	2332.00 ± 473.99
寶山給水廠 快濾池出流水	0.06 ± 0.02	0.86 ± 0.36	0.011 ± 0.002	1.28	1173.72 ± 379.40

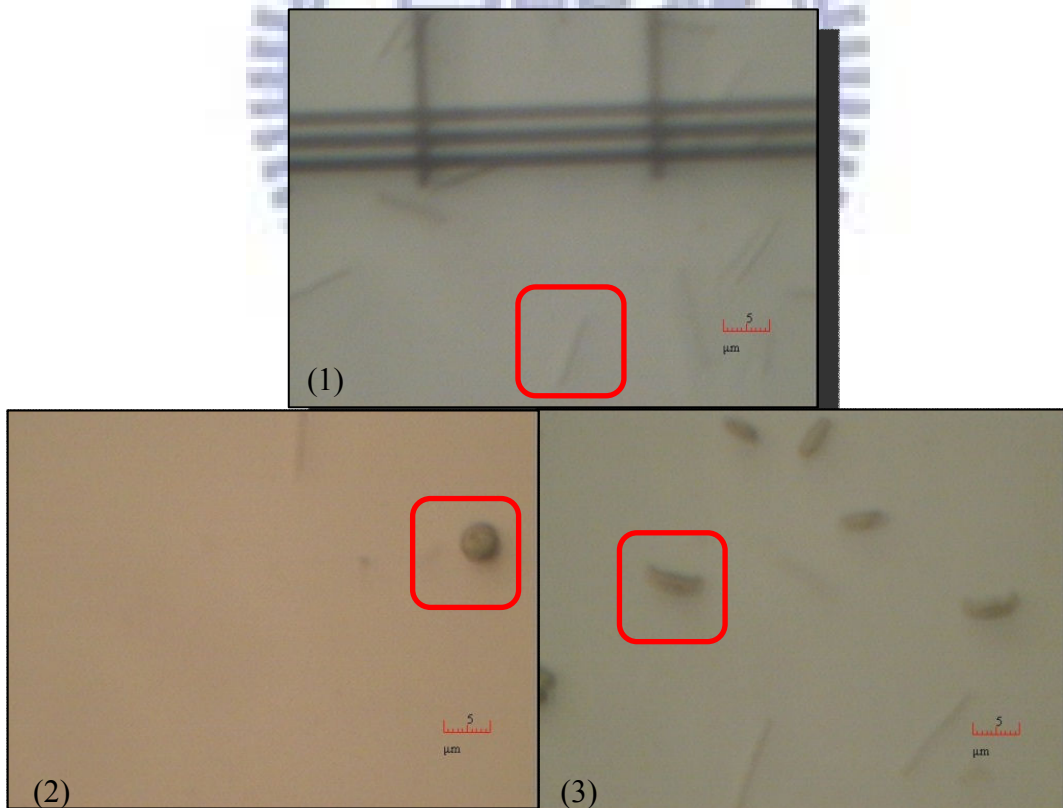


圖 4-1 水庫表層高藻水之優勢藻種：(1)沼澤顫藻、(2)小環藻、(3)舟形藻

實驗分別用各薄膜過濾寶一水庫表層水與寶山給水廠原水、沉澱池出流水及快濾池出流水。每批實驗進行 2 小時過濾試驗後會進行清洗，利用去離子水搭配超音波震盪清洗十分鐘，再接續操作 2 小時過濾試驗，最後以物理及化學清洗薄膜。並在最後試驗中採樣，分析濁度、DOC、EEM、HPLC-SEC 以了解薄膜處理各進流水之過濾效率。圖 4-2 至 4-5 為各薄膜過濾單元操作 4 小時之產水通量變化圖。由通量變化情形可以看出，薄膜隨過濾時間越長積垢情形越顯嚴重，致使通量下降。

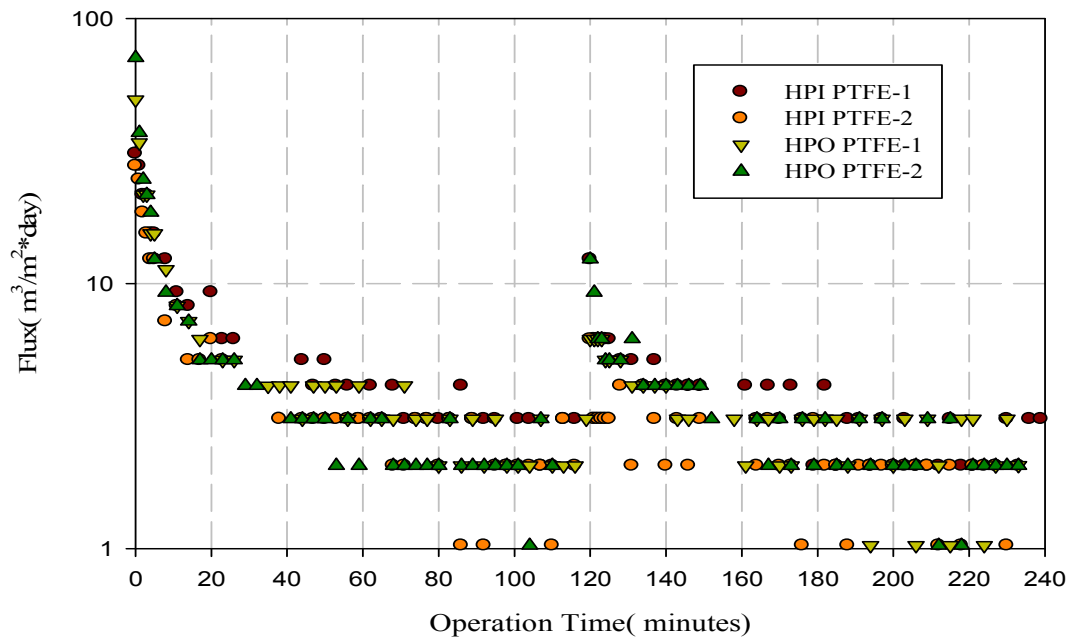


圖 4-2 薄膜過濾寶一水庫表層水產水通量變化

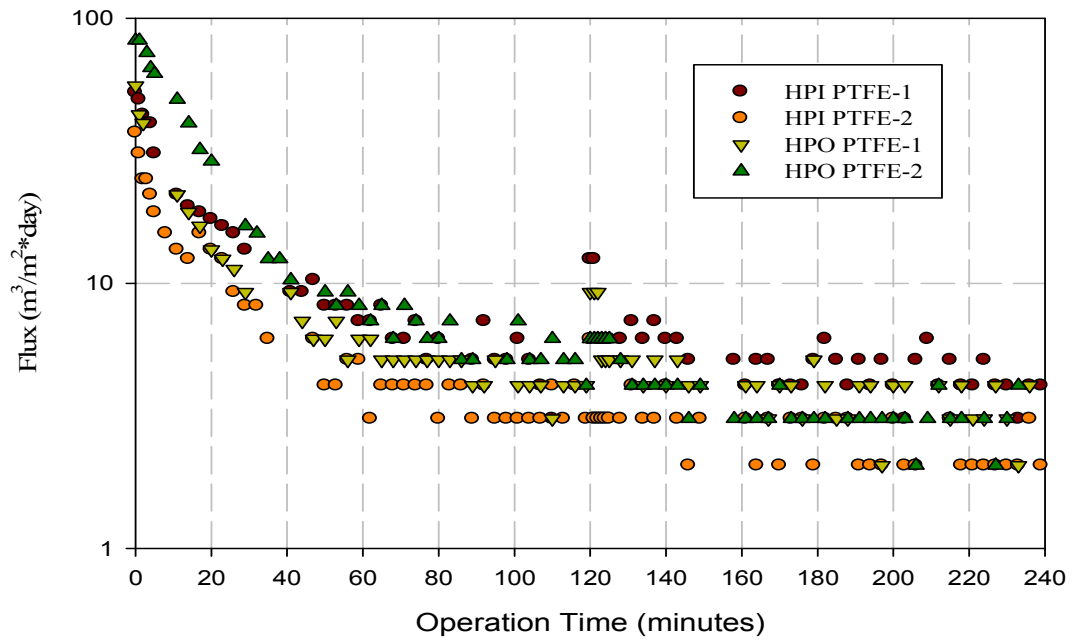


圖 4-3 薄膜過濾寶山給水廠原水產水通量變化

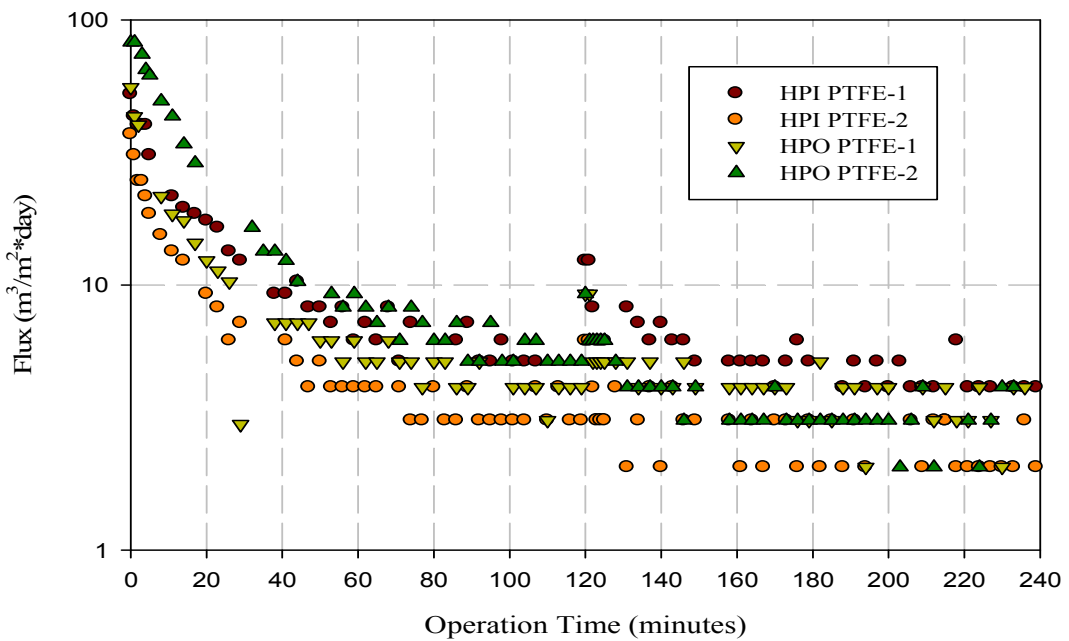


圖 4-4 薄膜過濾寶山給水廠沉澱池出流水產水通量變化

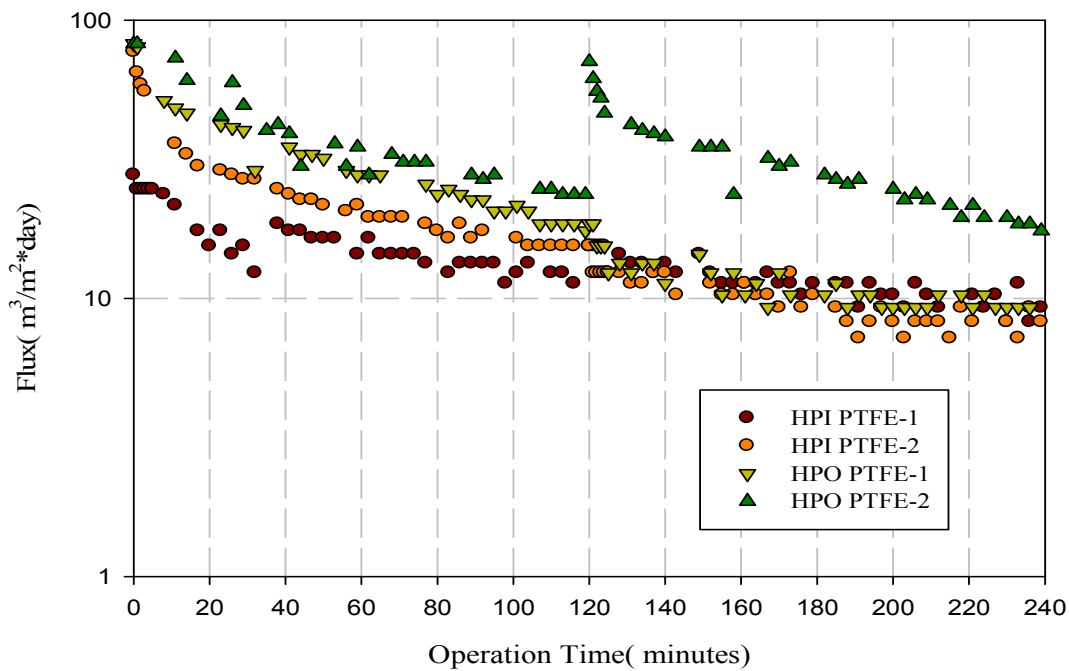


圖 4-5 薄膜過濾寶山給水廠快濾池出流水產水通量變化

圖 4-2 為 HPI PTFE-1、HPI PTFE-2、HPO PTFE-1 及 HPO PTFE-2 薄膜對寶一水庫表層水做過濾試驗，其初始通量分別為 30.86、27.77、49.37 及 70.97 $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ day}$ ，HPO PTFE 薄膜之初始通量皆相對 HPI PTFE 高，四種薄膜均在連續操作二十分鐘後通量迅速衰減至穩定產水之通量。2 小時過濾試驗後以 DI 水搭配超音波震盪十分鐘清洗後之通量恢復率於表 4-2 所示，HPI PTFE-1、HPI PTFE-2、HPO PTFE-1 及 HPO PTFE-2 為 39.99、22.22、12.50 及 17.39%，其中，HPI PTFE 薄膜之通量恢復率皆較 HPO PTFE 高。

圖 4-3 及圖 4-4 為 HPI PTFE-1、HPI PTFE-2、HPO PTFE-1 及 HPO PTFE-2 之薄膜對寶山給水廠原水及沉澱池出流水做過濾試驗，其初始通量分別為 52.5、37.0、55.5 及 117.3 $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ day}$ ，於結果顯示，HPO PTFE 薄膜初始通量皆相對 HPI PTFE 高，四種薄膜均在連續操作二十分鐘後通量迅速衰減到穩定的產水通量。在 2 小時過濾試驗後以去離子水搭配超音波震盪十分鐘清洗後之通量恢復率於表

4-2 所示，寶山給水廠原水之 HPI PTFE-1、HPI PTFE-2、HPO PTFE-1 及 HPO PTFE-2 為 23.52、16.66、16.67 及 7.50%，寶山給水廠沉澱池出流水其 HPI PTFE-1、HPI PTFE-2、HPO PTFE-1 及 HPO PTFE-2 為 23.52、16.66、16.67 及 11.25%，其結果顯示，HPI PTFE 薄膜之通量恢復率皆較 HPO PTFE 高，有較小孔徑之薄膜其通量回復率也比較大孔徑之薄膜高，其初始通量皆較寶一水庫表層水高。沉澱池出流水和原水在過濾試驗中初始通量幾乎完全一樣，可能在傳統混沉程序中，無法將造成薄膜阻塞物質降低，進而藉由通量回復率可得知，在淨水廠之混沉程序並無法減少薄膜不可逆積垢之產生。

圖 4-5 為 HPI PTFE-1、HPI PTFE-2、HPO PTFE-1 及 HPO PTFE-2 薄膜過濾寶山給水廠快濾池出流水，薄膜之初始通量分別為 27.8、77.1、82.3 及 82.3 m^3/m^2 day，HPO PTFE 薄膜之初始通量皆相對 HPI PTFE 高，四種薄膜均在連續操作二十分鐘後通量迅速衰減到穩定的產水通量。在 2 小時過濾試驗後以 Milli-Q 超音波震盪十分鐘清洗，薄膜通量恢復率於表 4-2 所示，HPI PTFE-1、HPI PTFE-2、HPO PTFE-1 及 HPO PTFE-2 分別為 55.56、20.00、22.49 及 86.23%，皆較薄膜過濾其他進流水經水洗後之通量回復率高。

以親水性薄膜對水庫表層水、給水廠原水及給水廠沉澱池出流水做過濾試驗中，藉由物理清洗後其通量回復率皆較高，可能為造成親水性薄膜不可逆積垢比例較少所致；此外，較小孔徑之薄膜於物理清洗後，其通量回復率較高。而寶一水庫表層水除了 HPO PTFE-1，其他薄膜在通量回復率上皆較寶山給水廠原水及寶山給水廠沉澱池出流水佳；而在寶山給水廠快濾池出流水，其通量回復率皆較其他三種進流水高，由此可知，原水經過混沉及快濾的前處理，能將薄膜不可逆積垢之成因降低。

有研究顯示親水性及疏水性薄膜進行長時間過濾試驗及反洗，疏水性薄膜在一開始操作上就快速阻塞，其研究也顯示薄膜藉由反洗，親水性的薄膜通量回復率較疏水性薄膜高 (Gray, 2008)。其他研究也發現疏水性薄膜較親水性薄膜容易阻塞，

造成通量急速下降^(Gray, 2007)。而本實驗亦發現薄膜過濾寶一水庫表層水、原水及沉澱池出流水，親水性薄膜反洗效率較好且疏水性薄膜在初始的通量衰減也較為嚴重。有其他研究顯示較大孔徑之薄膜，其過濾之初始通量雖大於較小孔徑薄膜之初始通量，但較大孔徑之薄膜其不可逆積垢程度較高，而小孔徑之薄膜反洗後之通量回復率較高^(Lee, 2008; Schäfer, 2000; Yuan, 2000)。於本實驗中也可發現較大孔徑其通量回復率較低，可能為較大孔徑之薄膜可使較多有機物進入薄膜孔洞進而造成不可逆積垢增加。

表 4-2 薄膜經水洗後之通量恢復率

進流水	通量恢復率(%)			
	HPI PTFE-1	HPI PTFE-2	HPO PTFE-1	HPO PTFE-2
水庫表層水	39.99	22.22	12.50	17.39
原水	23.52	16.66	16.67	7.50
沉澱池出流水	23.52	16.66	16.67	11.25
快濾池出流水	55.56	20.00	22.49	86.23

4.1.2 濁度去除

由圖 4-6 寶一水庫表層水濁度範圍約在 1.75-2.34 NTU，無論 HPI PTFE-1、HPI PTFE-2、HPO PTFE-1 及 HPO PTFE-2 皆能將出流水濁度降低至 0.12-0.13 NTU。由圖 4-7 可知，寶山給水廠原水其濁度範圍約為 0.69-1.59 NTU，經薄膜過濾處理後，可進一步將出流水濁度降低至 0.12-0.15 NTU。由圖 4-8 得知，寶山給水廠沉澱池出流水其濁度範圍約在 0.92-1.10 NTU，以薄膜處理後可將出流水濁度降低至 0.13-0.16 NTU。由圖 4-9 可知，寶山給水廠快濾池出流水濁度範圍介於 0.04-0.08 NTU，以薄膜處理可進一步將濁度再降至 0.01-0.04 NTU。因此，將 MF 薄膜處理程序應用於淨水處理，皆能使濁度符合飲用水之標準，以篩除機制將水體中顆粒物質、細菌、藻類及微生物等去除，並將較薄膜孔徑大之物質隔絕。

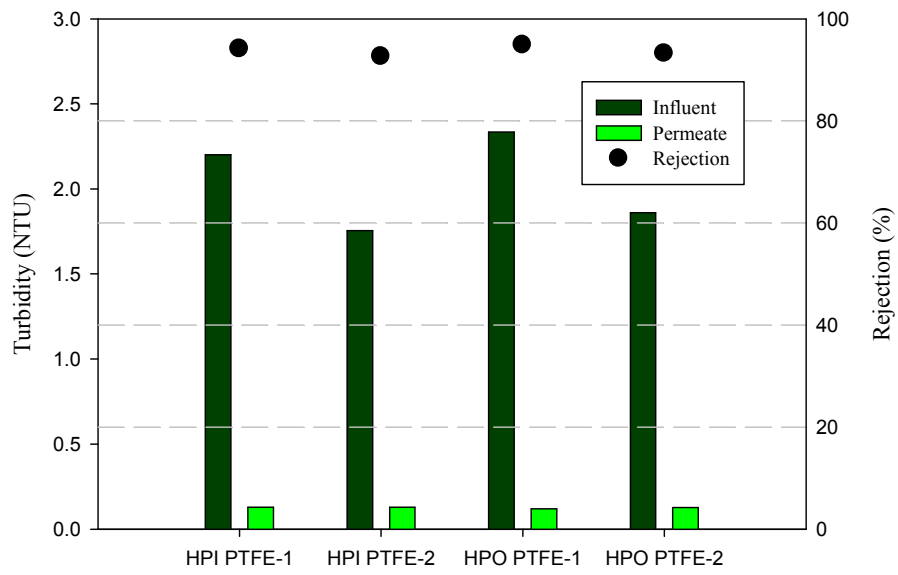


圖 4-6 水庫表層水之不同薄膜過濾測試-進出流水濁度及其濁度去除率

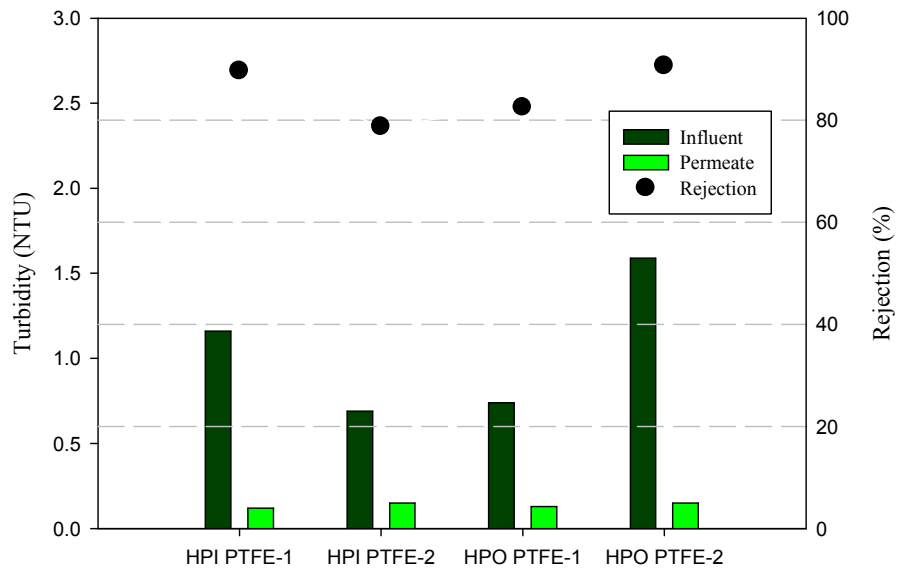


圖 4-7 原水之不同薄膜過濾測試-進出流水濁度及其濁度去除率

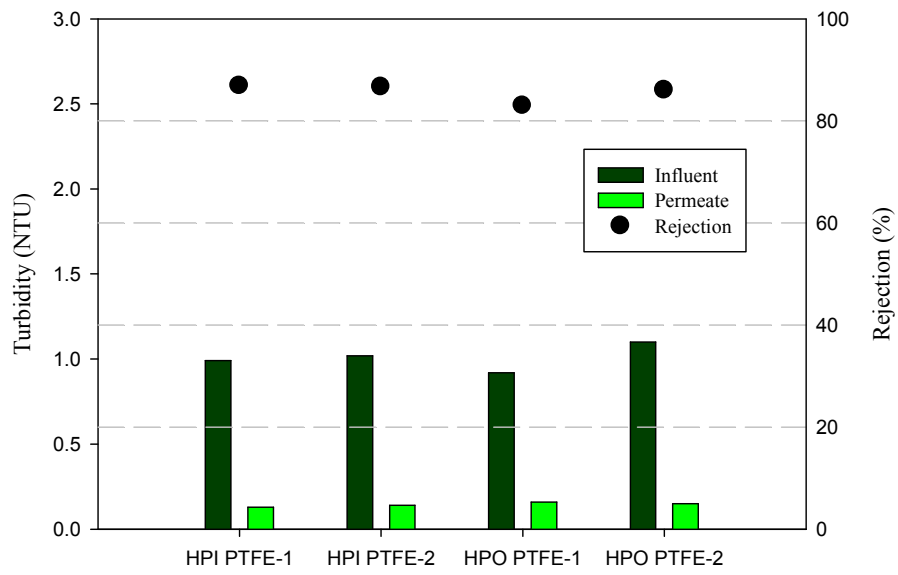


圖 4-8 沉澱池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水濁度及其濁度去除率

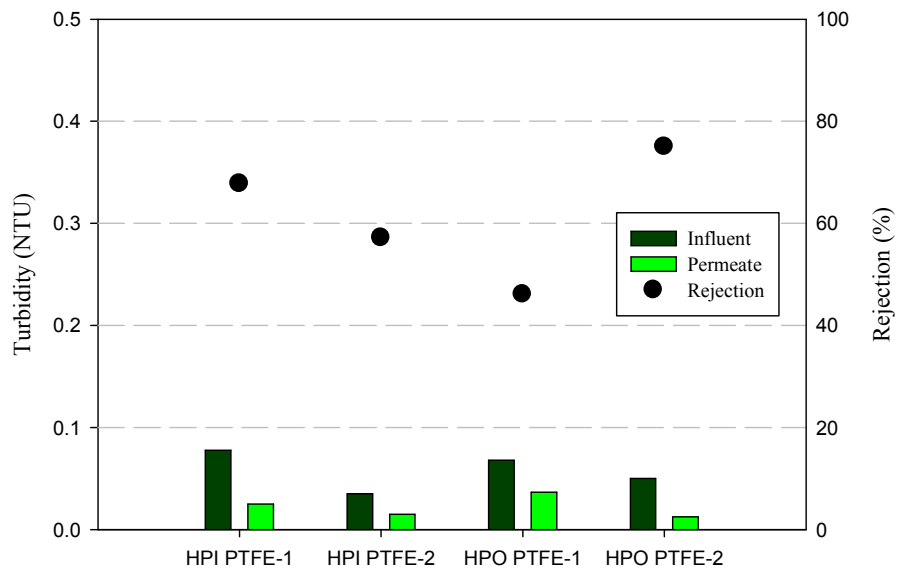


圖 4-9 快濾池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水濁度及其濁度去除率

4.1.3 溶解有機物移除

由圖 4-10 至 4-13 可知，水庫表層水、給水廠原水及給水廠沉澱池出流水，其疏水性薄膜在 NOM (UV_{254}) 移除率上皆較親水性薄膜高，其原因推估為疏水性有機物與疏水薄膜產生疏水性作用，使得疏水性薄膜較親水性薄膜可有效的移除有機物；除此之外，本研究亦發現，薄膜孔徑大小與 UV_{254} 移除率並無太大關連性。

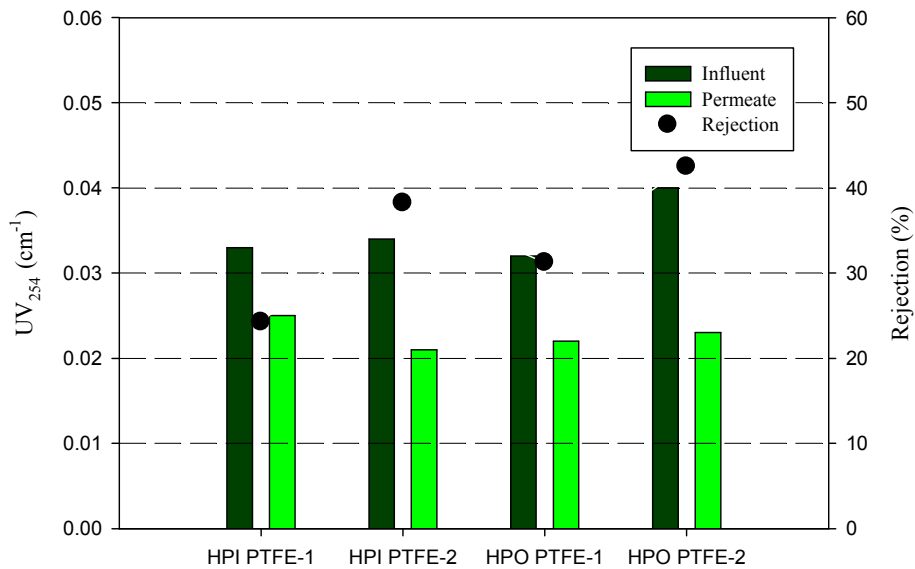


圖 4-10 水庫表層水之不同薄膜過濾測試-進出流水 UV_{254} 吸收度及其 UV_{254} 移除率

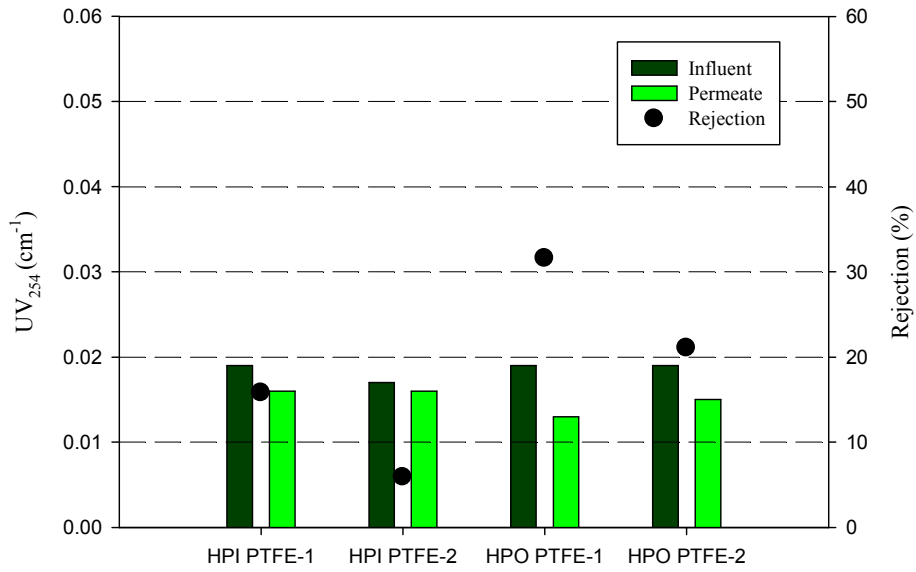


圖 4-11 原水之不同薄膜過濾測試-進出流水 UV₂₅₄ 吸收度及其 UV₂₅₄ 移除率

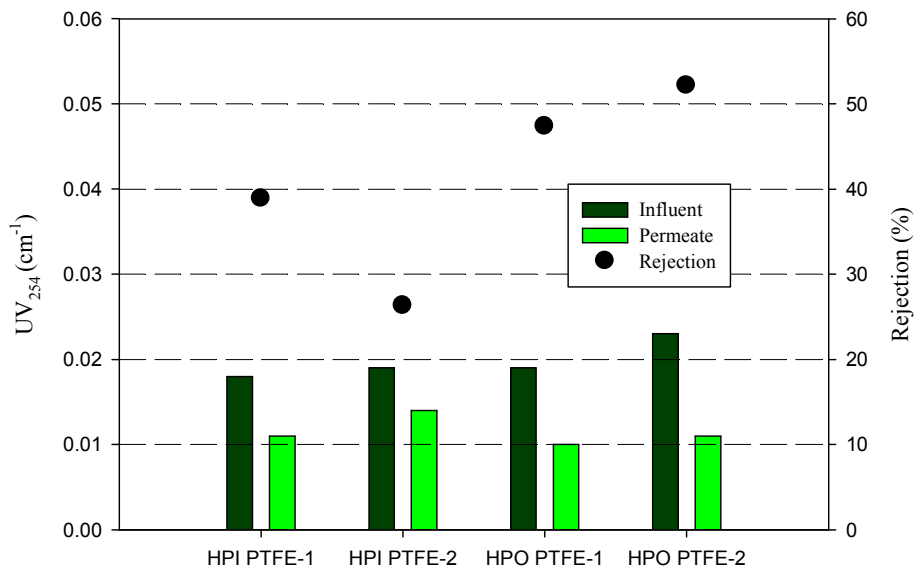


圖 4-12 沉澱池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水 UV₂₅₄ 吸收度及其 UV₂₅₄ 移除率

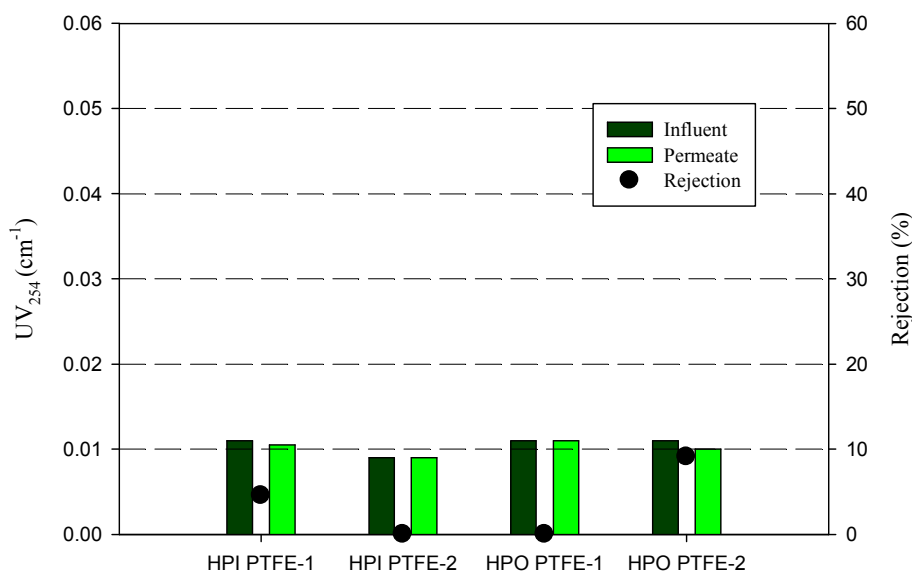


圖 4-13 快濾池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水 UV₂₅₄ 吸收度及其 UV₂₅₄ 移除率

而 DOC 移除率則會受到進流水水質所影響，由圖 4-14 所示，寶山水庫表層水因水中含藻量較高，經過濾試驗後發現薄膜過濾後其滲濾液 DOC 值較原先進流水高，可能為經過掃流式模組時水體中藻類無法承受其剪力，導致藻類破碎成顆粒物質、膠體及溶解性有機物等，而這些物質因體積較小以至於穿透薄膜，造成滲濾液 DOC 值大幅升高。由圖 4-15 可得知寶山給水廠原水經薄膜處理後可將其 DOC 微幅降低，而疏水性薄膜效果優於親水性薄膜，可能為水體中疏水性物質吸附於疏水性薄膜表面及孔洞內，使得滲濾液品質較親水性薄膜佳；由圖 4-16 所示，以薄膜過濾寶山給水廠沉澱池出流水，也有滲濾液 DOC 較進流水較高之傾向，推估可能水體中顆粒為混凝程序中所產生之結構鬆散不易沉降之顆粒，導致顆粒無法承受掃流式模組所施加於顆粒上之剪力，造成顆粒再度破碎，使得有機物質及小顆粒大量釋放至水體中，導致溶解性有機物含量升高。而圖 4-17 為寶

山給水廠快濾池出流水之 DOC 移除率，由圖可知僅親水性薄膜對 DOC 具有些許移除效果。

有學者指出，將剪力施加於含藻水體時將導致藻類細胞破裂並釋放藻類胞器及有機物質至水體中，並發現其蛋白質濃度及總有機碳濃度皆有上升之傾向，而在有機物去除率方面，受水力之剪力作用下亦將導致其去除率降低^(Ladner, 2010)；其與本實驗之高含藻原水(寶一水庫表層水)有相同之情況，滲濾液 DOC 皆有上升之情形，可能為藻類受剪力作用破裂，造成大量有機物穿透薄膜所致。

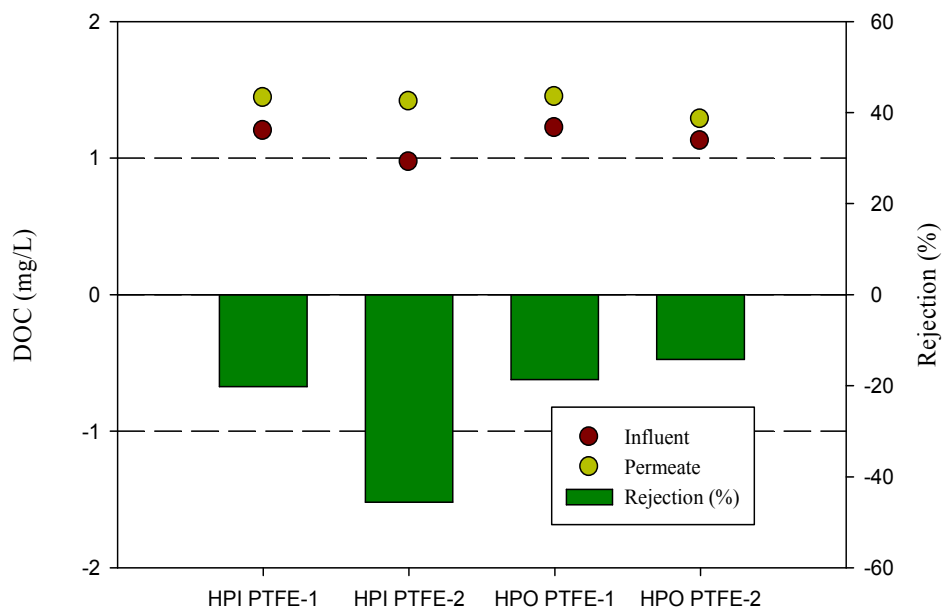


圖 4-14 水庫表層水之不同薄膜過濾測試-進出流水 DOC 濃度及其 DOC 移除率

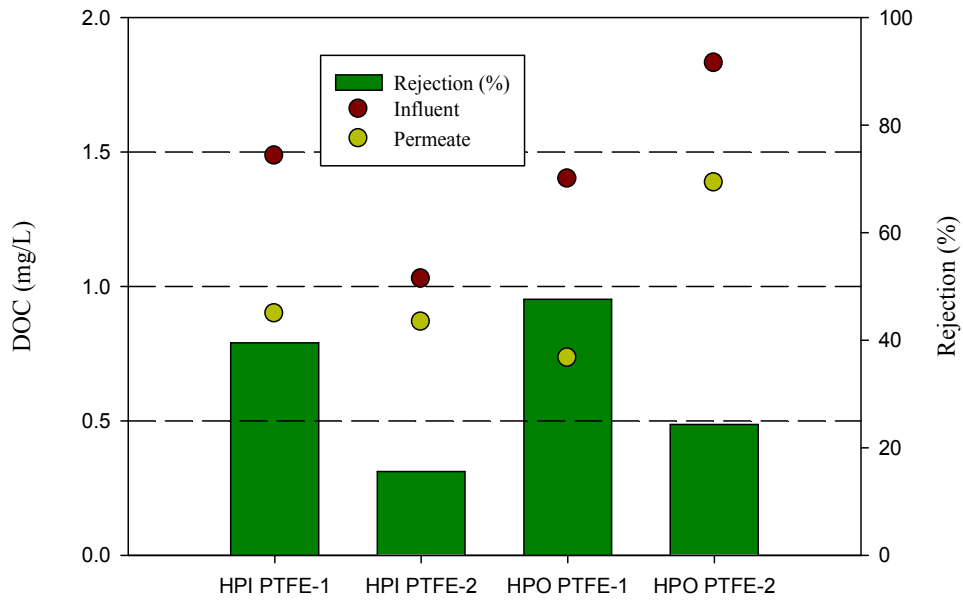


圖 4-15 原水之不同薄膜過濾測試-進出流水 DOC 濃度及其 DOC 移除率

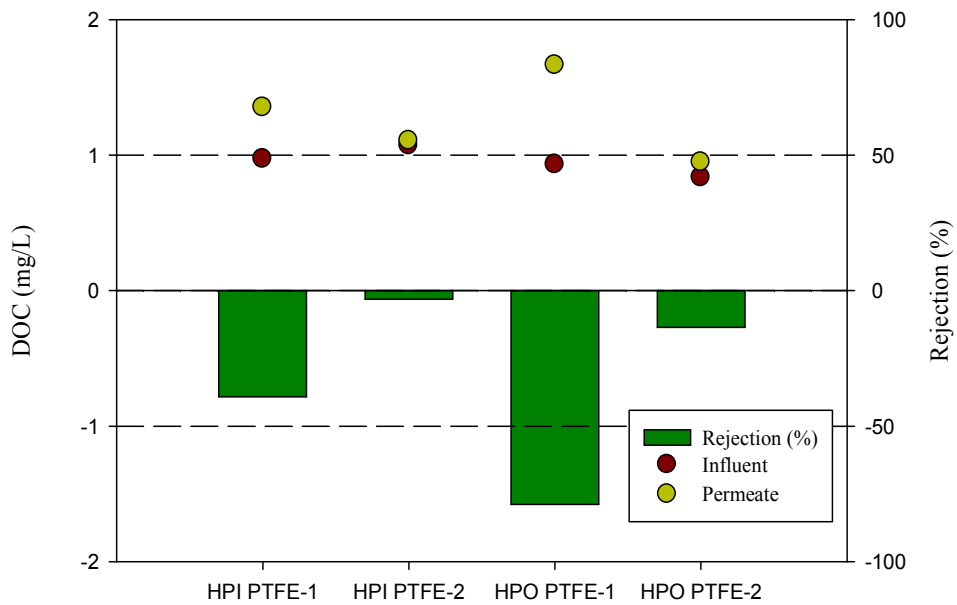


圖 4-16 沉澱池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水 DOC 濃度及其 DOC 移除率

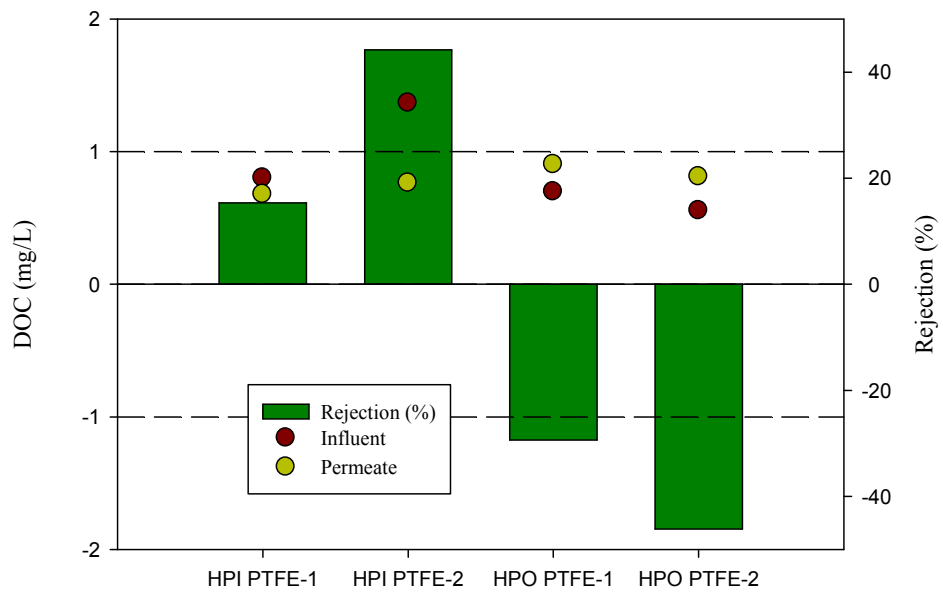


圖 4-17 快濾池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水 DOC 濃度及其 DOC 移除率



4.2 薄膜過濾移除之有機物特性探討

以UV₂₅₄及DOC分析各進流水及經薄膜過濾後滲濾液之水質僅能得知水中溶解性有機物之去除率，並無法了解藉由薄膜處理後其進出流水之溶解性有機物組成變化情況，所以需進一步藉由EEM及HPLC-SEC分析薄膜處理後各進出流水，以了解水中溶解性有機物組成之變化。

4.2.1 以螢光 EEM 探討有機物特性

螢光技術在近年來常被利用在溶解態有機物分析上，依照螢光光譜位置可快速區分水體中有機物，並可藉螢光強度值定量其溶解性有機物含量，但若其強度值超過 1000 AU 則無法有效定量。在數據處理上螢光強度以數字做為量化之基礎，參考文獻^(Chen, 2003)，將螢光光譜分為五種區塊，並假設在同一區塊皆有類似官能基性質，將每一區塊螢光強度值加總取平均值，稱之平均螢光強度(average fluorescence intensity, AFI)，以分析水體溶解性有機物其個別官能基含量，此外亦可利用比例代表水樣之特性，比例越高則表示水樣傾向該性質^(Chen, 2003; 林, 2009)。

由圖 4-18 中顯示寶一水庫表層水及寶山給水廠原水，其腐殖酸類及黃酸類物質比例類似，在經由傳統混沉及過濾理皆能將水體中腐植酸類及黃酸類比例進一步降低，但在寶山給水廠沉澱池出流水及快濾池出流水其蛋白質類之平均螢光強度(AFI)無法經由給水廠之處理程序所降低，故導致其比例偏高。

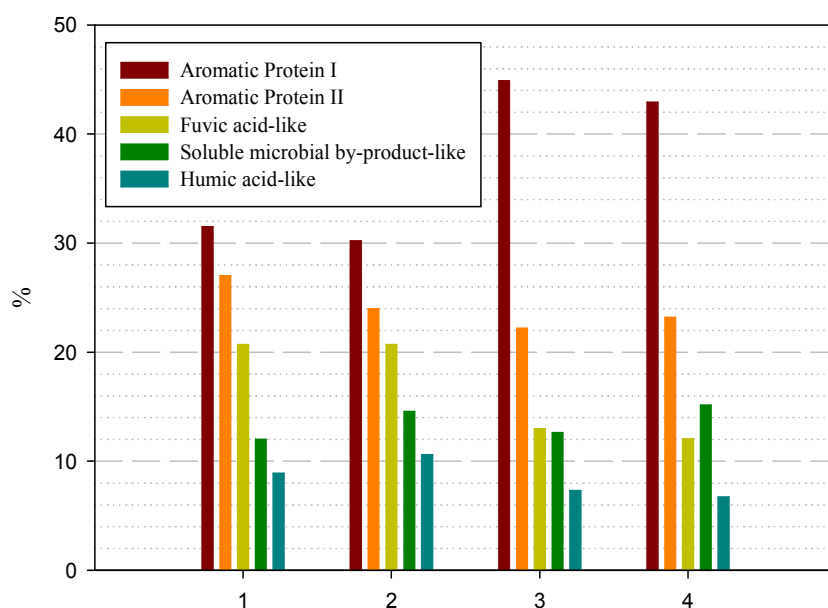


圖 4-18 以螢光 EEM 分析薄膜進流水各成分之比例: (1)水庫表層水、(2)原水、(3)沉澱池出流水、(4)快濾池之出流水

由表 4-3 及 4-4 顯示，在表中 Protein I、Protein II、FA-like、S-like 及 HA-like 分別代表芳香族蛋白類 I、芳香族蛋白類 II、類黃酸、溶解性類生物副產物及類腐質酸等五類，表中 AFI/%則代表平均螢光強度/比例，而 HPI PTFE-1 及 HPI PTFE-1(T) 分別代表薄膜處理進流水前及處理後(treatment, T)之滲濾液。薄膜對寶一水庫表層水做過濾試驗可稍微降低其黃酸類及腐植酸類其平均螢光強度之比例。

由表 4-5 及 4-6 可知，寶山給水廠原水經薄膜過濾試驗中，僅 HPI PTFE-2 薄膜對黃酸類及腐植酸類其平均螢光強度之比例無法降低，可能為其薄膜孔徑為實驗中四種薄膜孔徑最大所致，造成無法有效吸附黃酸類及腐植酸類物質於薄膜表面或孔洞中，亦無法藉由薄膜表面之濾餅攔截。

由表 4-7 及 4-8 得知寶山給水廠沉澱池出流水經薄膜過濾試驗，僅 HPO PTFE-1 薄膜可微幅將腐植酸及黃酸類之平均螢光強度之比例降低，可能為腐植

酸及黃酸類會與 HPO PTFE-1 產生疏水性作用，而 HPI PTFE-1、HPI PTFE-2 及 HPO PTFE-2 薄膜則無法藉由濾餅層攔截，也無法藉由薄膜孔洞吸附，進而降低黃酸類及腐植酸類之平均螢光強度之比例。

由表 4-9 及 4-10 在寶山給水廠快濾池出流水，薄膜幾乎都無法降低腐植酸類及黃酸類平均螢光強度，可能為快濾池出流水其顆粒物質較少且其顆粒粒徑亦較小，造成有機物質無法吸附於薄膜也無法形成濾餅層有效攔截溶解性有機物。

以螢光 EEM 探討薄膜過濾之進流水與其滲濾液溶解性有機物性質，其各進出流水 AFI 及其比例無太大變異，推估因本研究使用之薄膜屬 MF 等級，造成各薄膜處理不同進流水其滲濾液與進流水之芳香族蛋白類 I、芳香族蛋白類 II、黃酸類、溶解性類生物副產物及腐質酸類等溶解性有機物其 AFI 及比例無太大改變，所以為了進一步了解薄膜處理各進流水溶解性有機物改變之情況，利用 HPLC-SEC 探討其水中溶解性有機物分子量變化。

表 4-3 水庫表層水之不同薄膜過濾實驗-進出流水螢光 EEM 圖譜之分布

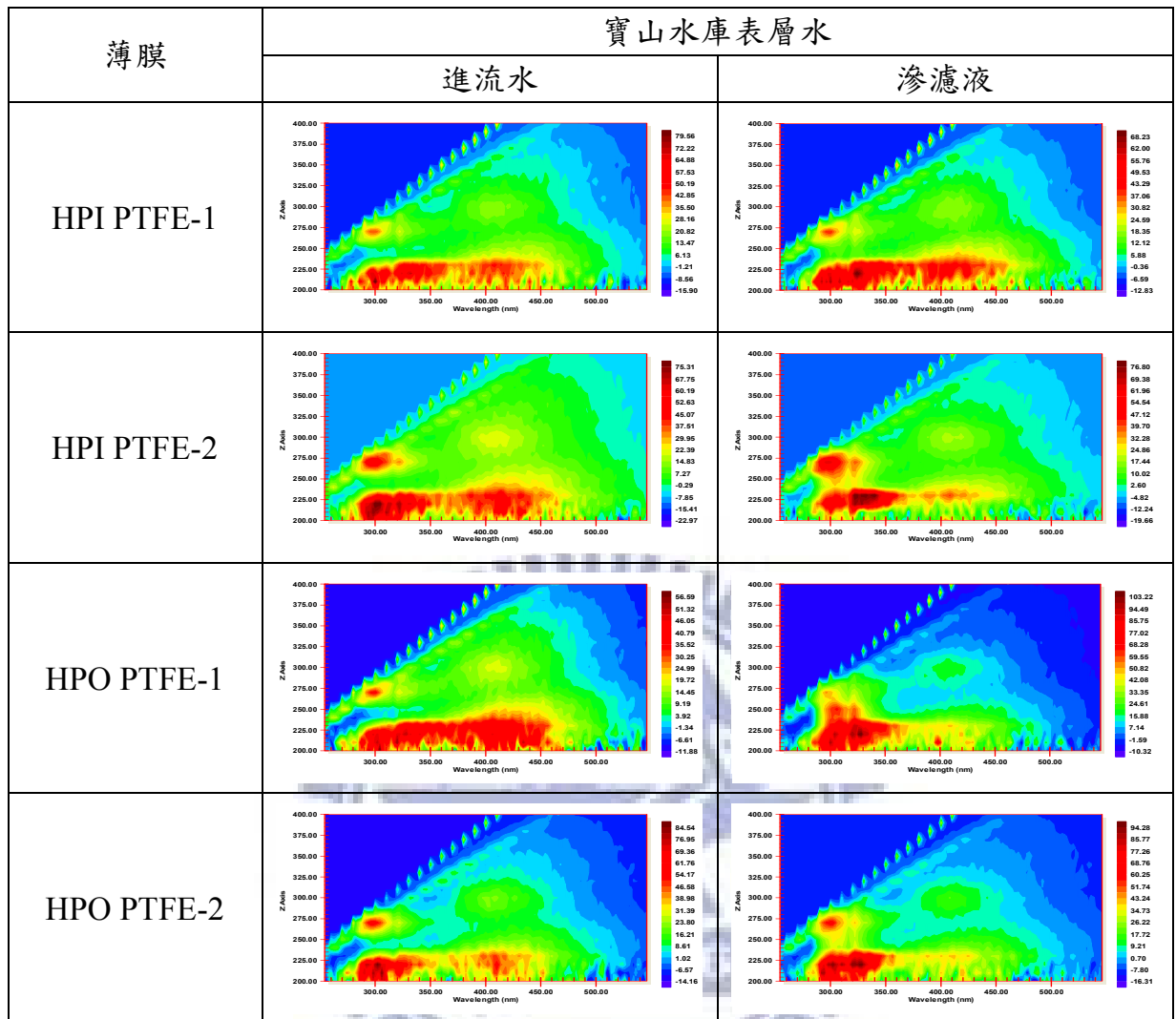


表 4-4 水庫表層水之不同薄膜過濾實驗-進出流水螢光之 AFI 與比例

Membrane	AFI /(%)				
	Protein I	Protein II	FA-like	S-like	HA-like
HPI PTFE-1	26.2/28.8	27.4/30.1	18.5/20.3	10.9/12.0	8.1/8.9
HPI PTFE-1 (T)	28.4/31.4	26.0/28.7	18.1/20.0	10.5/11.6	7.5/8.3
HPI PTFE-2	31.2/35.4	21.0/23.8	17.6/20.0	10.7/12.1	7.7/8.7
HPI PTFE-2 (T)	28.9/36.0	23.2/28.9	11.0/13.7	12.5/15.6	4.6/5.7
HPO PTFE-1	20.7/26.1	23.2/29.3	18.2/23.0	9.4/11.9	7.8/9.8
HPO PTFE-1 (T)	57.7/42.2	38.4/28.1	18.4/13.5	15.1/11.0	7.1/5.2
HPO PTFE-2	34.4/35.7	23.9/24.8	18.6/19.3	11.5/11.9	7.9/8.2
HPO PTFE-2 (T)	51.3/42.4	31.4/25.9	16.6/13.7	14.7/12.1	7.0/5.8

表 4-5 原水之不同薄膜過濾測試-進出流水螢光 EEM 圖譜之分布

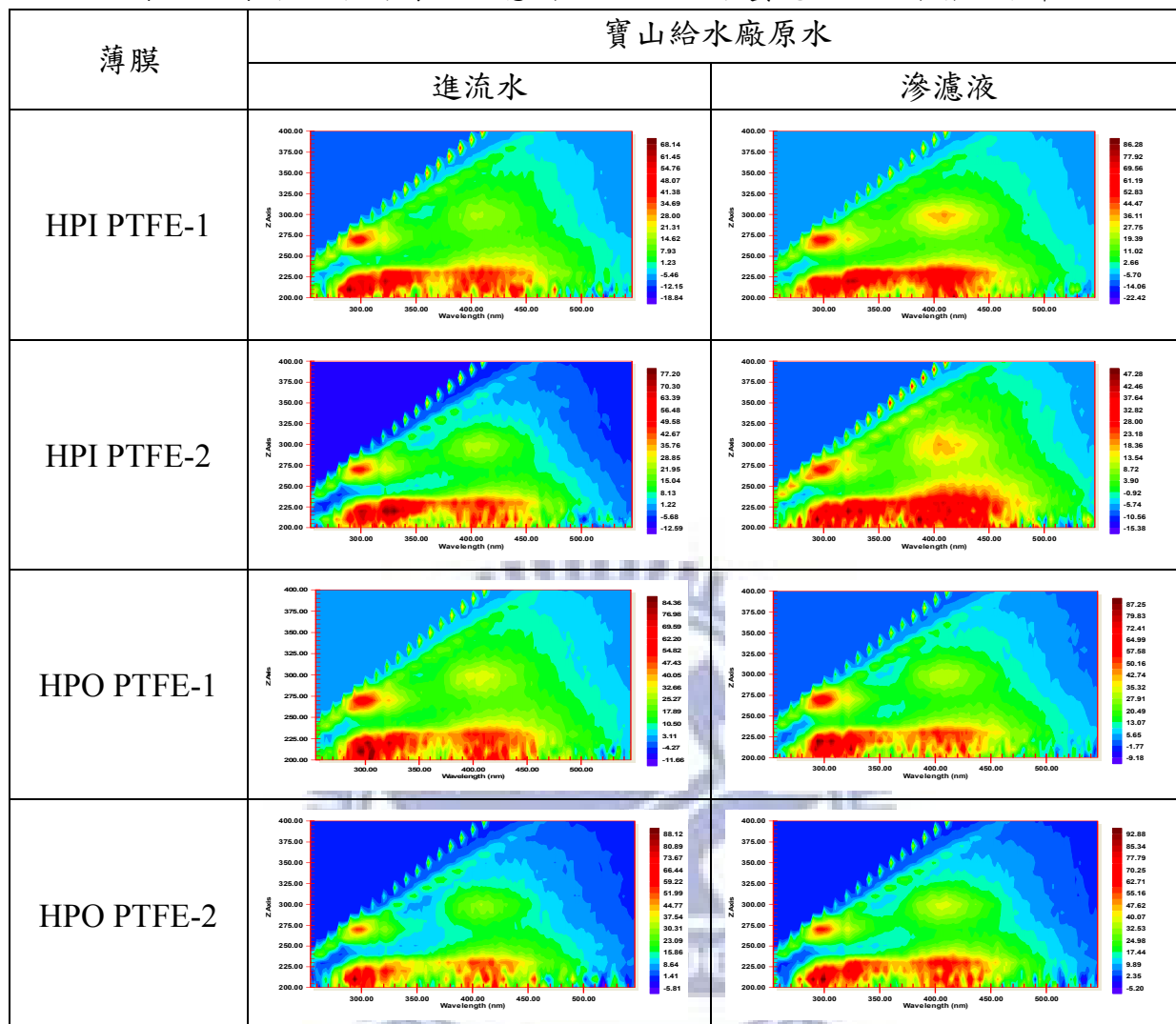


表 4-6 原水之不同薄膜過濾測試-進出流水螢光之 AFI 與比例

Membrane	AFI/ (%)				
	Protein I	Protein II	FA-like	S-like	HA-like
HPI PTFE-1	25.3/32.1	21.7/27.6	15.9/20.2	9.6/12.2	6.2/7.9
HPI PTFE-1 (T)	61.2/31.9	56.0/29.2	33.3/17.4	26.1/13.6	15.0/7.8
HPI PTFE-2	27.1/30.7	18.7/21.2	18.6/21.0	15.1/17.1	8.9/10.1
HPI PTFE-2 (T)	27.6/32.3	15.0/17.5	18.7/21.9	15.1/17.7	9.1/10.7
HPO PTFE-1	37.9/29.4	30.7/23.8	26.2/20.3	19.1/14.8	15.2/11.8
HPO PTFE-1 (T)	40.9/31.0	31.0/23.5	25.5/19.3	19.3/14.6	15.3/11.6
HPO PTFE-2	33.5/28.7	27.3/23.4	24.9/21.3	16.5/14.1	14.7/12.6
HPO PTFE-2 (T)	38.6/27.8	33.7/24.3	28.9/20.8	20.5/14.8	17.0/12.3

表 4-7 沉澱池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水螢光 EEM 圖譜之分布

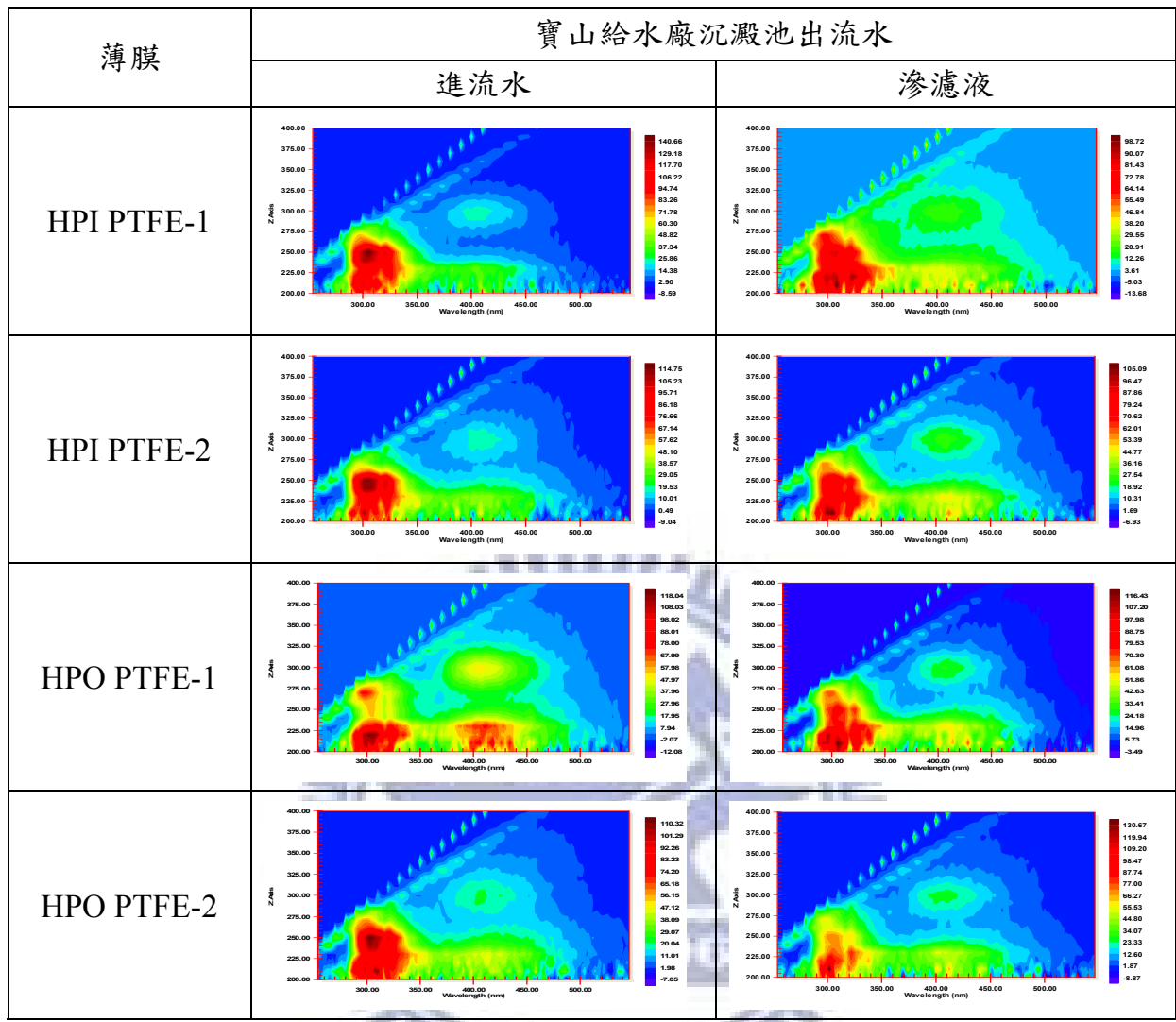


表 4-8 沉澱池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水螢光之 AFI 與比例

Membrane	AFI /(%)				
	Protein I	Protein II	FA-like	S-like	HA-like
HPI PTFE-1	85.8/50.3	38.0/22.3	16.2/9.5	22.0/12.9	8.7/5.1
HPI PTFE-1 (T)	62.4/44.9	32.5/23.4	16.1/11.6	19.1/13.8	8.8/6.3
HPI PTFE-2	70.1/46.5	34.8/23.1	17.7/11.7	18.1/12.0	10.0/6.6
HPI PTFE-2 (T)	61.3/42.6	32.0/22.3	20.4/14.2	18.6/12.9	11.5/7.9
HPO PTFE-1	61.8/38.2	33.6/20.8	28.7/17.7	21.6/13.3	16.2/10.0
HPO PTFE-1 (T)	69.8/41.0	40.1/23.6	24.2/14.2	22.3/13.1	13.7/8.0
HPO PTFE-2	73.0/44.6	37.0/22.6	21.3/13.0	20.1/12.3	12.2/7.5
HPO PTFE-2 (T)	76.6/27.8	51.4/24.3	29.4/20.8	28.3/14.8	16.2/12.3

表 4-9 快濾池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水螢光 EEM 圖譜之分布

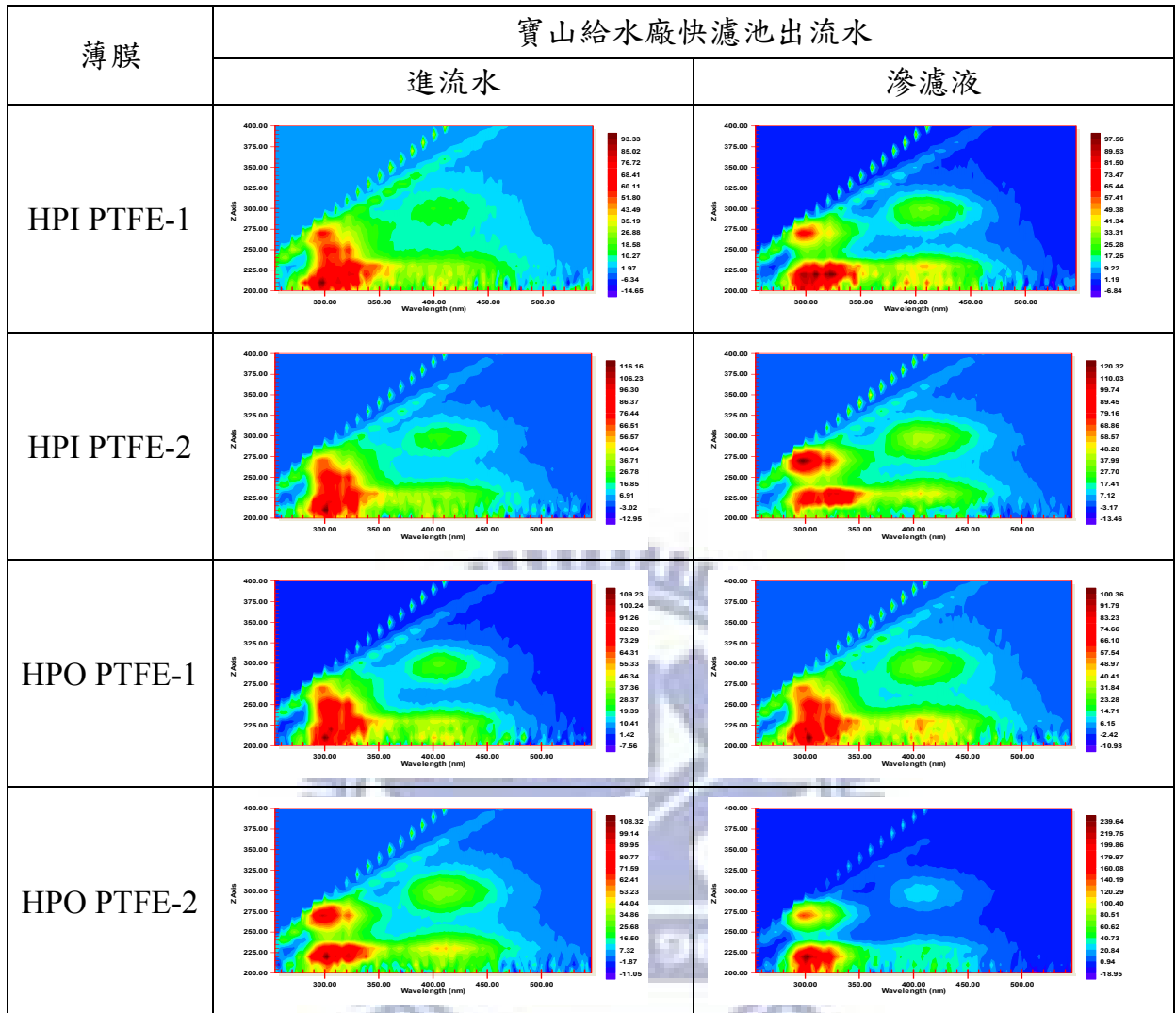


表 4-10 快濾池出流水之不同薄膜過濾測試-進出流水螢光之 AFI 與比例

Membrane	AFI/ (%)				
	Protein I	Protein II	FA-like	S-like	HA-like
HPI PTFE-1	53.2/44.4	28.6/23.9	13.5/11.3	17.2/14.4	7.2/6.0
HPI PTFE-1 (T)	50.9/39.8	30.1/23.5	18.0/14.1	19.2/15	9.8/7.7
HPI PTFE-2	65.5/45.0	34.6/23.7	16.3/11.2	20.5/14.1	8.9/6.1
HPI PTFE-2 (T)	47.5/34.7	34.9/25.5	15.7/11.5	28.6/20.9	10.3/7.5
HPO PTFE-1	63.4/43.2	35.4/24.1	18/12.3	20.2/13.8	9.8/6.7
HPO PTFE-1 (T)	57.1/40.9	33.1/23.7	19.8/14.2	18.8/13.5	10.9/7.8
HPO PTFE-2	47.8/39.1	25.6/21.0	16.5/13.5	22.3/18.3	9.9/8.1
HPO PTFE-2 (T)	99.6/49.2	39.4/19.4	20.6/10.2	31.6/15.6	11.4/5.6

4.2.2 溶解性有機物分子量分布

在先前實驗中以 UV 分析水中於波長 254 nm 具吸收度之溶解性有機物(如章節 4.1.3)，此節則利用 HPLC-SEC 分析分子量介於 400-20,000 Da 具 UV₂₅₄ 吸收度之 NOM，使用 HPI PTFE-1、HPI PTFE-2、HPO PTFE-1 及 HPO PTFE-2 分別對寶山水庫表層水、寶山給水廠原水、寶山給水場沉澱池出流水及寶山給水廠快濾池出流水做過濾試驗，將其進流水及其滲濾液以 HPLC-SEC 分析其對 UV₂₅₄ 之分子量分布，於圖 4-19 中顯示在這四種進流水中，其分子量分布皆介於 1000-2000 Da，根據分子量分布顯示，其溶解性有機物可能為腐植酸或黃酸類^(Zularisam, 2006)；在寶山水庫表層水其對 SEC-UV₂₅₄ 有最大線下面積，而寶山給水廠原水其次，藉由給水廠混沉處理及經由快濾池過濾之出流水，將 SEC-UV₂₅₄ 線下面積逐步降低，顯示在傳統之處理方式也能將較小分子量之腐植酸或黃酸有效降低，而分析薄膜處理前後之進流水及滲濾液發現，由表 4-11 所示，紅線表示為進流水，而藍線為經薄膜處理進流水後之滲濾液，可以得知其介於 1000-2000 Da 分子量在 SEC-UV₂₅₄ 具吸收度之 NOM 幾乎毫無移除率，推測由於 MF 是藉由篩除機制去除物質，而 1000-2000 Da 分子量其換算成粒徑約 0.5 nm，而所使用之 MF 薄膜在 0.1-0.91 μm，其有機物粒徑對於 MF 薄膜大小相差 5000-50,000 倍，所以要以篩除機制去除較小分子量之溶解性有機物是較困難的。

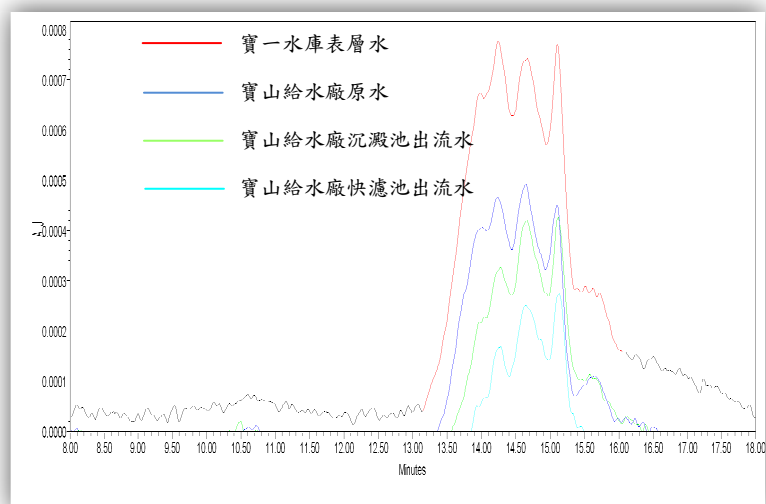
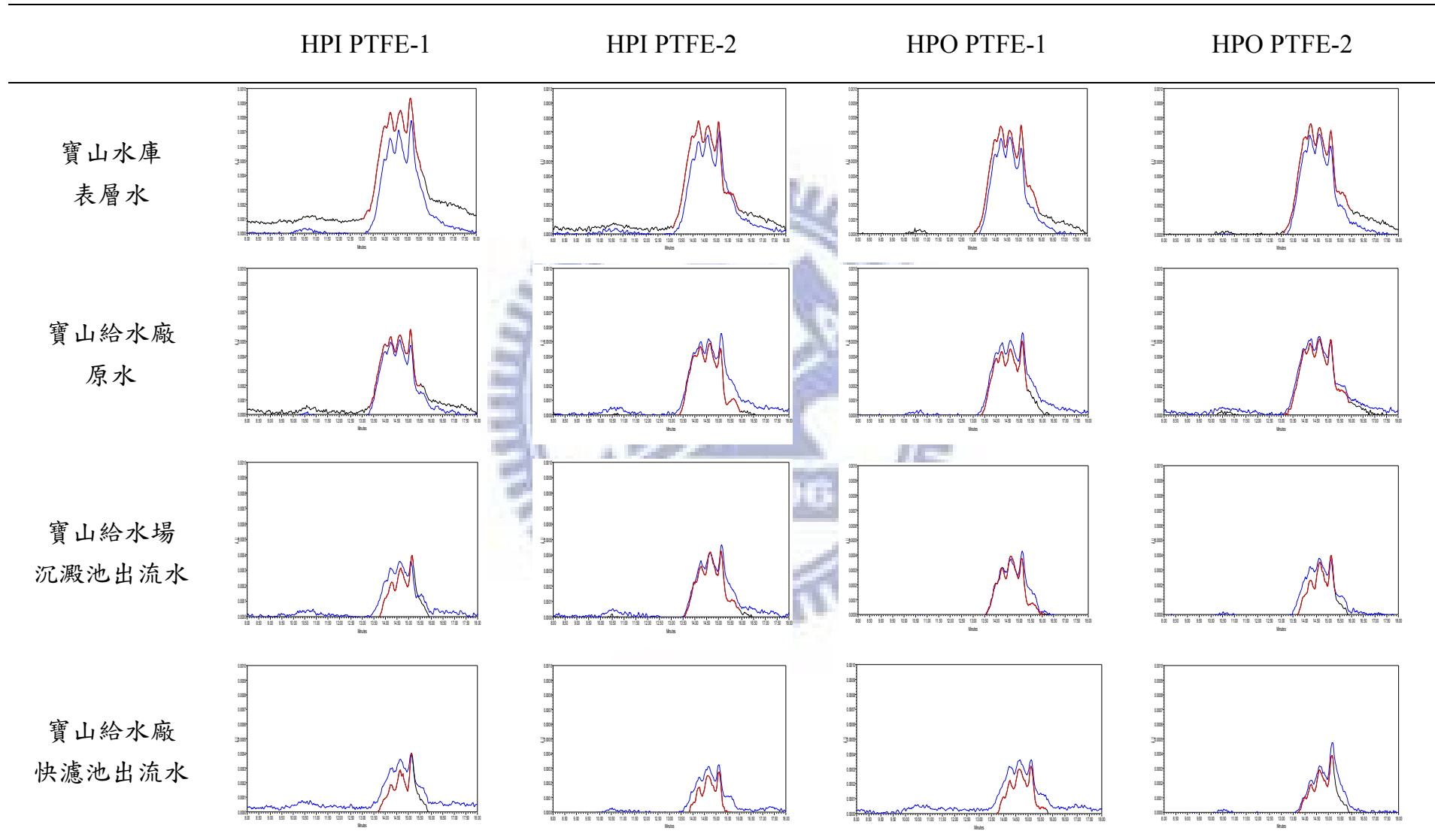


圖 4-19 各薄膜進流水之溶解性有機物分子量分布

有文獻利用 MF 及 UF 薄膜過濾當地原水，研究顯示對小分子量之腐植酸類移除非常有限，而長時間操作下 MF 及 UF 薄膜皆可有效移除有相對較大之視分子量碳水化合物，所以在薄膜表面上積垢物質大部分由碳水化合物所阻塞 (Yamamura, 2007)。與本實驗對照，在分子量 1000-2000 Da 之間之有機物，確實無法藉由 MF 薄膜所攔截，但在先前研究進流水及其滲濾液之 UV_{254} 移除率，在薄膜過濾寶一水庫表層水、寶山給水廠原水及寶山給水廠沉澱池出流水皆有移除率，可能為移除具有 UV_{254} 吸收度之較大分子量溶解性有機物所導致，而實驗用 HPLC-SEC 因無串聯 OCD 導致無法得知不具有 UV_{254} 吸收度之 NOM 是否有藉由薄膜程序去除，所以須進一步利用 ATR-FTIR 觀察薄膜表面積垢之情況，以分析可由薄膜所攔截之有機物質。

表 4-11 薄膜過濾各進流水及其滲濾液之水中溶解性有機物分子量分布



紅線代表薄膜進流水，藍線為其滲濾液

4.3 不同進流水對薄膜積垢特性之影響

薄膜在操作上最大的問題為薄膜積垢，主要為進流水成分與薄膜之間之交互關係導致過濾液通量下降及溶質去除率之改變，薄膜積垢可區分為兩種，為可利用水洗所去除的物理可逆積垢及需使用化學藥劑所洗去的物理不可逆積垢。其中造成不可逆積垢的程度與薄膜種類與積垢物成分相關。

為了瞭解薄膜物理可逆積垢及物理不可逆積垢，以 ATR-FTIR 分析薄膜在物理及化學清洗前後表面積垢物變化情形，並以 TOC 分析清洗薄膜脫附液其中總有機碳濃度，再以 EEM 分析清洗薄膜後之脫附液成分。

4.3.1 薄膜表面有機積垢物分析

以 HPI PTFE-1、HPI PTFE-2、HPO PTFE-1 及 HPO PTFE-2 對寶一水庫表層水、寶山給水廠原水、寶山給水廠沉澱池出流水及寶山給水廠快濾池出流水分別做四小時過濾試驗後，以 DI 水、0.1 M NaOH 及 0.1 M HCl 階段性清洗薄膜，將原始薄膜、過濾不同進流水後及分別以及不同溶劑清洗後之薄膜，分別以 ATR-FTIR 觀察其薄膜表面，分析有機物及無機物質在薄膜表面積垢情況。

在乾淨的薄膜表面進行 ATR-FTIR 分析發現，在 PTFE 只有 1213 cm^{-1} 及 1153 cm^{-1} 出現 PTFE 上所特有的 C-F 特性吸收峰。

由圖 4-20 所示，薄膜過濾水庫表層水後，在較小孔徑之 HPI PTFE-1 及 HPO PTFE-1 之薄膜表面 1030 cm^{-1} 有較大之特徵峰，此處為 C-O 所產生之特徵峰，可能為醇類、酚類($1260\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$)或多糖類($1170\text{-}950\text{ cm}^{-1}$)或-OH 所產生之特徵峰，可能為矽醇基類($830\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$ 和 $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) (Lee, 2004; Zularisam, 2006)；而在 1540 cm^{-1} 此處出現之特徵峰，為常見阻塞於薄膜表面之藻類或 AOM 之特徵峰，為 C-N-H 所產生特徵峰，可能為 Amide II 或為 COO-, N-H 產生之特徵峰為腐植酸

類或 Amide I 為蛋白質類 (Zularisam, 2006; stork 2008) ; 在 1650 cm^{-1} 有微弱之特徵峰, 為 $\text{C}=\text{O}$ 為 Amide I 可能來源為 AOM, 2930 cm^{-1} 為藻類或 AOM 常見之特徵峰 (Her, 2004; stork, 2008) ; 此外在 3300 cm^{-1} 為 N-H 為 AOM 常見之特徵峰或為 -OH 特徵峰, 為蛋白質類 (Her, 2004; Zularisam, 2006) ; 而在相對較大孔徑之薄膜 HPI PTFE-2 及 HPO PTFE-2 只有 1030 cm^{-1} 和 1090 cm^{-1} 有較明顯之特徵峰, 1090 cm^{-1} 為 C-O 所產生之特徵峰, 可能為醇類、酚類 ($1260\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$)、多糖類 ($1170\text{-}950\text{ cm}^{-1}$) 或 -OH 所產生之特徵峰, 可能為矽醇基類 ($830\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$ 和 $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) (Lee, 2004; Zularisam, 2006) 。其結果顯示寶一水庫表層水 (高含藻原水) 阻塞薄膜表面之有機物以蛋白質類及多醣體類為主與文獻其藻類及其有機物阻塞薄膜表面物質之物質相同 (Her, 2004; Lee, 2006; Spinette, 2008; Hung, 2006) 。

由圖 4-21 所示, 薄膜過濾寶山給水廠原水後, HPI PTFE-1、HPO PTFE-1 及 HPO PTFE-2 薄膜表面皆有相同之特徵波峰, 在 1030 cm^{-1} 有較大之特徵峰, 此處為 C-O 所產生之特徵峰, 可能為醇類、酚類 ($1260\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) 或多醣類 ($1170\text{-}950\text{ cm}^{-1}$) 或 -OH 所產生之特徵峰, 也可能為矽醇基類 ($830\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$ 和 $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) (Lee, 2004; Zularisam, 2006) ; 及 3300 cm^{-1} 為 -OH 所產生之特徵峰, 為蛋白質常見之特徵峰 (Her, 2004; Zularisam, 2006) ; 而 HPI PTFE-2 除了前面 1030 cm^{-1} 及 3300 cm^{-1} 有特徵峰, 在 1090 cm^{-1} 也有特徵峰, 1090 cm^{-1} 為 C-O 所產生之特徵峰, 可能為醇類、酚類 ($1260\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$)、多糖類 ($1170\text{-}950\text{ cm}^{-1}$) 或 -OH 所產生之特徵峰, 可能為矽醇基類 ($830\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$ 和 $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) (Lee, 2004; Zularisam, 2006) , 其結果顯示在寶山給水廠原水其薄膜阻塞有機物質皆以蛋白質及多醣類為主。

由圖 4-22 所示，薄膜過濾寶山給水廠沉澱池出流水，薄膜在 1030 cm^{-1} 、 1650 cm^{-1} 、 2930 cm^{-1} 及 3300 cm^{-1} 皆有特徵峰，而在較小孔徑之薄膜除了前面皆有出現特徵峰之外，HPI PTFE-1 及 HPO PTFE-1 在 1415 cm^{-1} 也具有特徵峰，這些特徵峰也皆為蛋白質及多醣類所組成。

由圖 4-23 所示，薄膜過濾寶山給水廠快濾池出流水，HPO PTFE-2 只在 3300 cm^{-1} 有特徵峰，而 HPI PTFE-1、HPO PTFE-1 及 HPI PTFE-2 在 1030 cm^{-1} 及 3300 cm^{-1} 有其特徵峰，也皆為前面進流水發現的多醣類及蛋白質類。

由表 4-12 可總結，在實驗中四種薄膜對四種進流水，薄膜表面積垢皆以多醣類及蛋白質類為主，經由物理及化學清洗後，薄膜表面積垢無法完全去除。然而藉由 ATR-FTIR 只能觀察薄膜表面積垢情況，而無法得知薄膜孔洞阻塞物質，所以需進一步分析清洗薄膜後之脫附液成分，進一步探討造成薄膜積垢之有機及無機成分。



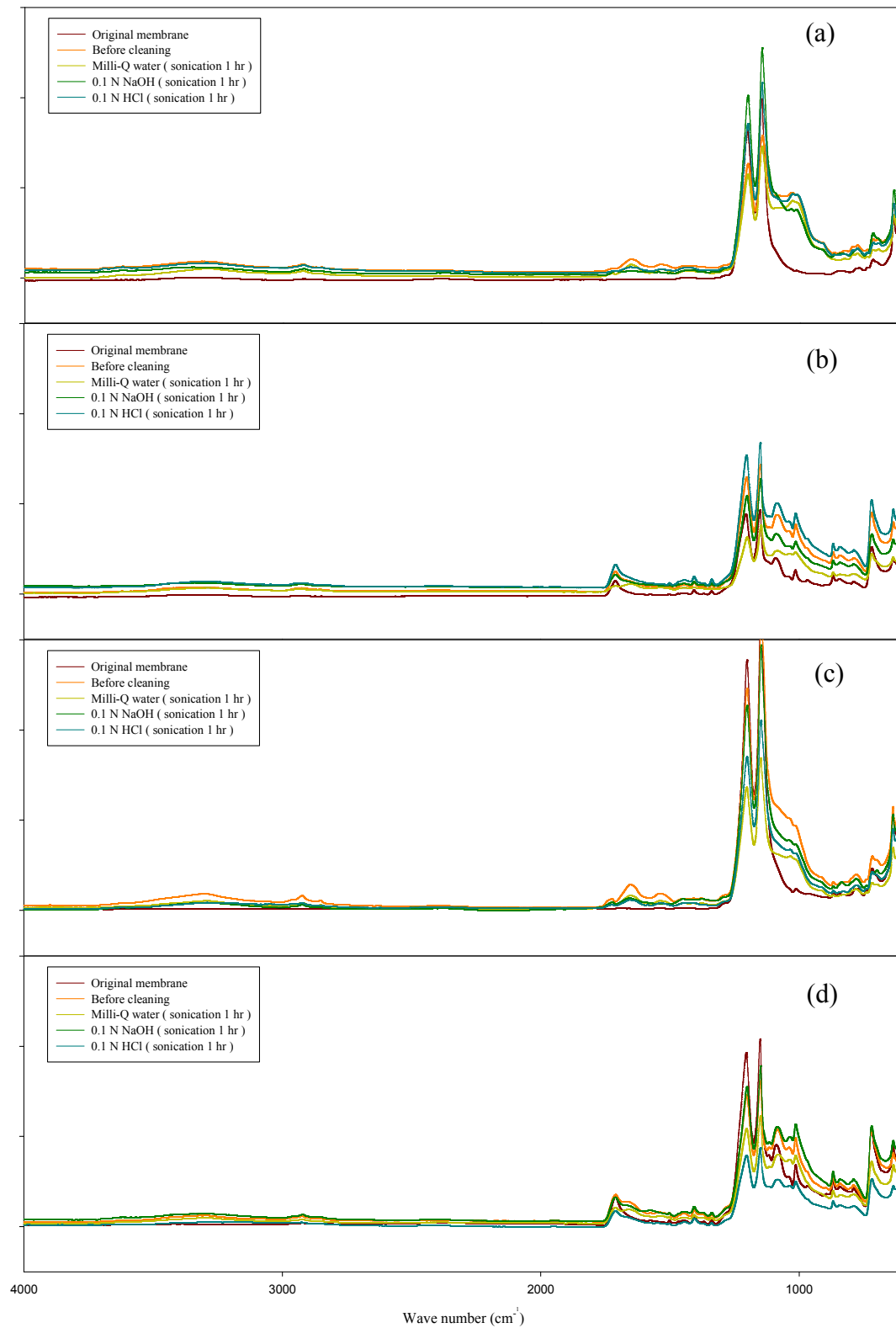


圖 4-20 以不同溶劑清洗薄膜之膜表面 ATR-FTIR 圖譜(a) HPI PTFE-1、(b) HPI PTFE-2、(c) HPO PTFE-1、(d) HPO PTFE-2-水庫表層水

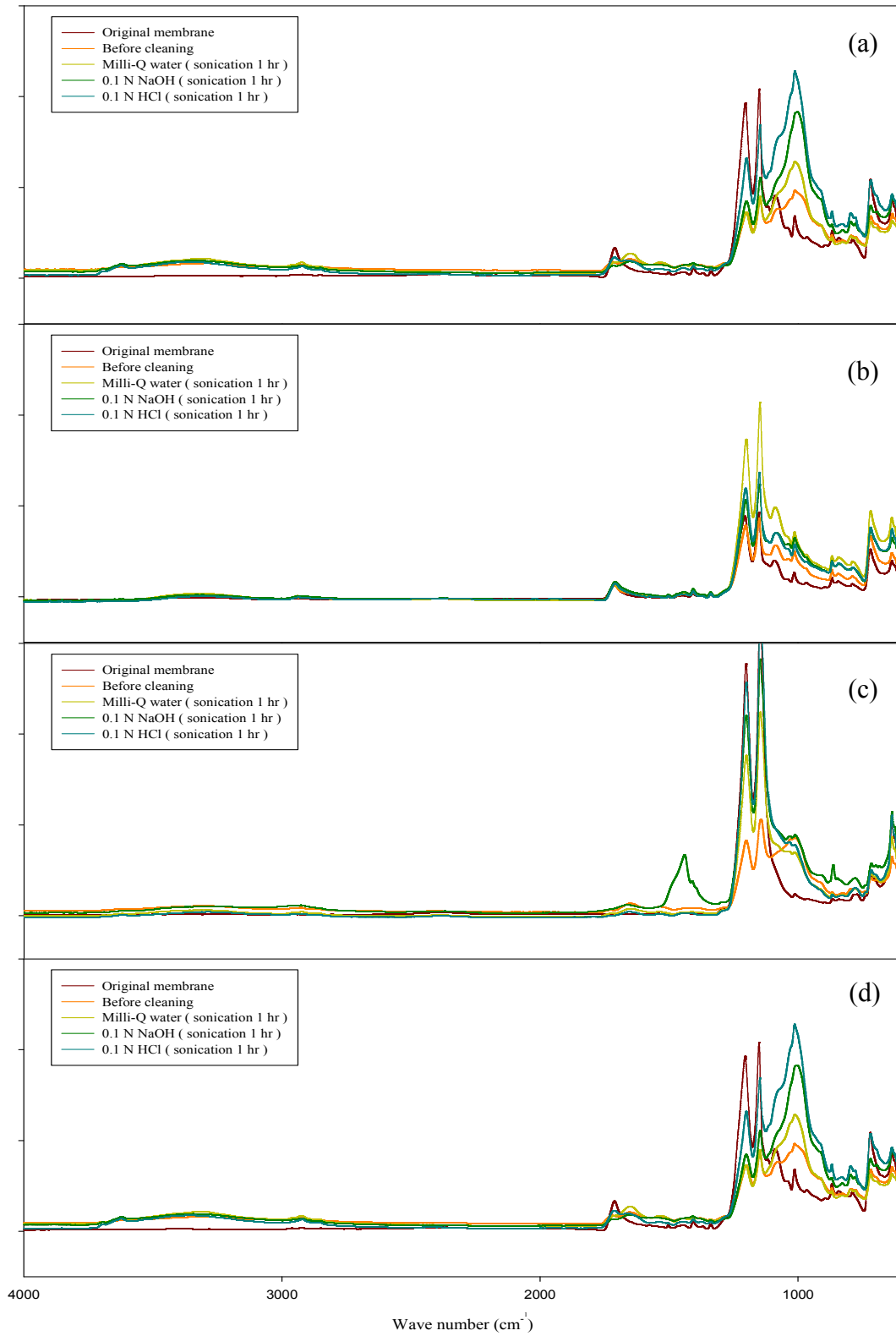


圖 4-21 以不同溶劑清洗薄膜之膜表面 ATR-FTIR 圖譜(a) HPI PTFE-1、(b) HPI PTFE-2、(c) HPO PTFE-1、(d) HPO PTFE-2-原水

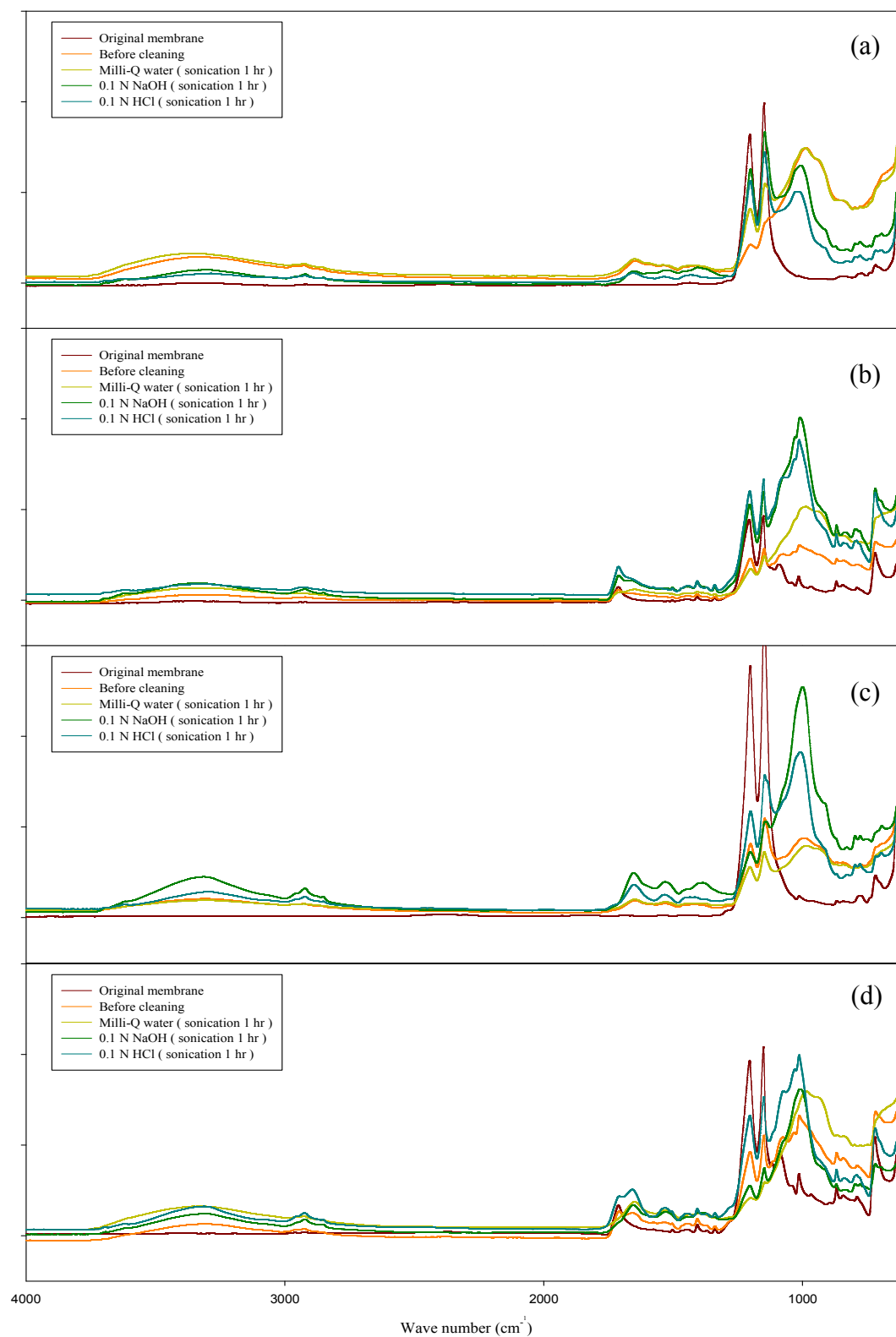


圖 4-22 以不同溶劑清洗薄膜之膜表面 ATR-FTIR 圖譜(a) HPI PTFE-1、(b) HPI PTFE-2、(c) HPO PTFE-1、(d) HPO PTFE-2-沉澱池出流水

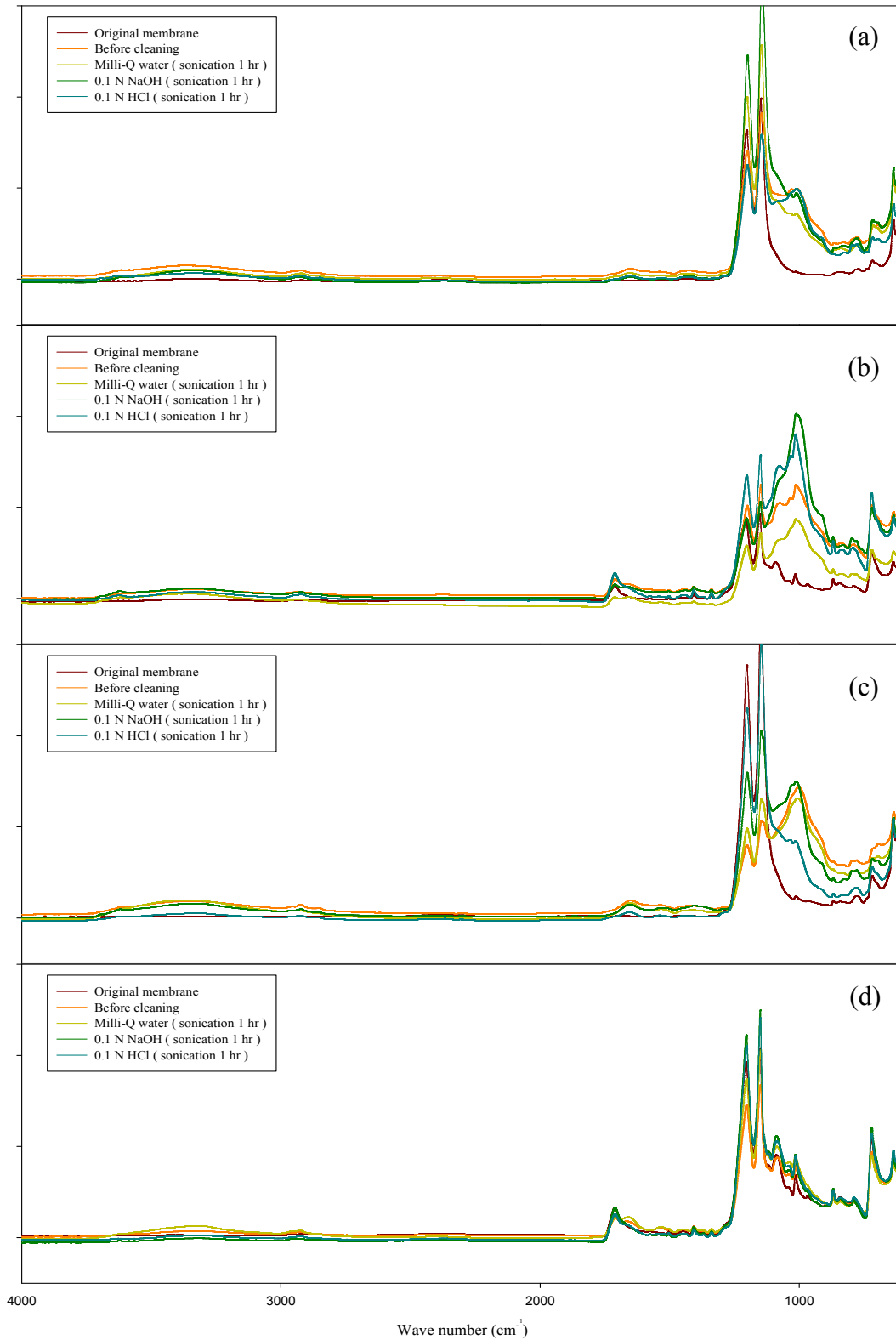


圖 4-23 以不同溶劑清洗薄膜之膜表面 ATR-FTIR 圖譜(a) HPI PTFE-1、(b) HPI PTFE-2、(c) HPO PTFE-1、(d) HPO PTFE-2-快濾池出流水

表 4-12 以 ATR-FTIR 分析薄膜表面有機積垢物之彙整

波長 (cm ⁻¹)	水庫表層水	給水場 原水	給水場 沉澱池出流水	給水場 快濾池出流水
1030 (多醣類)	HPI-1 ^a , HPO-1 ^b HPI-2 ^c , HPO-2 ^d	HPI-1, HPO-1 HPI-2, HPO-2	HPI-1, HPO-1 HPI-2, HPO-2	HPI-1, HPO-1 HPI-2
1090 (多醣類)	HPI-2, HPO-2	HPI-2	-	-
1415	-	-	HPI-1, HPO-1	-
1540 (蛋白質類)	HPI-1, HPO-1	-	-	-
1650 (蛋白質類)	HPI-1, HPO-1	-	HPI-1, HPO-1 HPI-2, HPO-2	-
2930 (腐植質)	HPI-1, HPO-1	-	HPI-1, HPO-1 HPI-2, HPO-2	-
3300 (蛋白質類)	HPI-1, HPO-1	HPI-1, HPO-1 HPI-2, HPO-2	HPI-1, HPO-1 HPI-2, HPO-2	HPI-1, HPO-1 HPI-2, HPO-2

a: HPI-1 表示 HPI PTFE-1

b: HPO-1 表示 HPO PTFE-1

c: HPI-2 表示 HPI PTFE-2

d: HPO-2 表示 HPO PTFE-2

4.3.2 薄膜有機積垢特性

由圖 4-24 至 4-27，可得知由各薄膜分別過濾寶一水庫表層水、寶山給水廠原水、寶山給水廠沉澱池出流水及寶山給水廠快濾池出流水，藉由分析清洗薄膜脫附液之 TOC 濃度，其結果可知以 0.1 N 氫氧化鈉可脫附薄膜有機物質最多。

除分析總有機碳含量外，亦利用 EEM 分析清洗薄膜脫附液之組成成分，由表 4-13 至 4-16 及圖 4-28 可得知，以 DI 水清洗薄膜，其脫附液皆有芳香族蛋白類 I、芳香蛋白類 II、類黃酸、溶解性類生物及類腐質酸等組成成分。

以 0.1 N 氫氧化鈉清洗各薄膜

- (1) 可由表 4-13 及圖 4-28 得知，薄膜進流水為寶一水庫表層水，HPI PTFE-1 之脫附液於 $Ex/Em = 270/280$ 、 $280/346-358$ 及 $240/350-358$ 有明顯特徵峰，為類微生物副產物類的酪胺酸蛋白質類、類生物性物質及芳香族蛋白質 II 物質之有機物螢光特徵，而 HPI PTFE-2、HPO PTFE-1 及 HPO PTFE-2 於 $Ex/Em = 230/346-352$ 、 $290/350-360$ 及 $300-310/396-414$ 有明顯特徵峰，為芳香族蛋白質 II 物質、色胺酸蛋白質類及海洋腐植酸類等有機物質。
- (2) 可由表 4-14 及圖 4-28 得知，薄膜進流水為寶山給水廠原水，HPI PTFE-1 之脫附液於 $Ex/Em = 230/340-348$ 及 $270/336-340$ 有明顯之特徵峰，所對應物質為芳香族蛋白質 II 及色胺酸蛋白質類之有機物螢光特徵。HPI PTFE-2 之脫附液，於 $Ex/Em = 230/336-348$ 、 $270/284-298$ 及 $270/336-346$ 有特徵峰，對應物質為芳香族蛋白質 II 物質、酪胺酸蛋白質類及色胺酸蛋白質類等有機物螢光特徵。HPO PTFE-1 之脫附液，於 $Ex/Em = 230/340-356$ 、 $290/350-356$ 及 $300/400-410$ 有顯著之特徵峰，為芳香族蛋白質 II 物質、類生物物質及海洋腐質酸類物質之有機物螢光特徵。HPO PTFE-2 之脫附液，只在 $Ex/Em = 310/398-418$ 有明顯特徵峰，為海洋性腐質酸類物質之有機物螢光特徵。

- (3) 由表 4-15 及圖 4-28 可知，薄膜進流水為寶山給水廠沉澱池出流水，HPI PTFE-1 之脫附液，於 Ex/Em = 230/342-352、240/386-413 及 280/342-360 有顯著之特徵峰，為芳香族蛋白質 II 中 BOD₅ 物質、類黃酸中的疏水酸性物質及類生物性質之有機物螢光物質，HPI PTFE-2 之脫附液，於 Ex/Em = 230/336-346、270/336-342 及 320/386-398 有其特徵峰，質為芳香族蛋白質 II、色胺酸蛋白質類及海洋腐質酸類物質等有機物螢光物質，HPO PTFE-1 之脫附液，於 Ex/Em = 230/340-356、270/338-354 及 320/348-366 有特徵峰，其對應物質為芳香族蛋白質 II、色胺酸蛋白質類及溶解性微生物副產物類之有機螢光物質，HPO PTFE-2 之脫附液，於 Ex/Em = 230/338-360、280/342-362 及 300/392-420 有其特徵峰，對應之物質為芳香族蛋白質 II、類生物物質及海洋腐質酸類物質等有機物螢光物質。
- (4) 由表 4-16 及圖 4-28 可知，薄膜進流水為寶山給水廠快濾池出流水，HPI PTFE-1 之脫附液，於 Ex/Em = 230/340-358 及 300/393-418 有顯著特徵峰，其對應之物質為芳香族蛋白質 II 及海洋腐質酸類之有機物螢光物質，HPI PTFE-2 之脫附液，於 Ex/Em = 230/338-348、280/340-350 及 300/400-414 有其特徵峰，其對應之有機螢光物質為芳香族蛋白質 II、色胺酸類蛋白質及海洋腐質酸類等，HPO PTFE-1 之脫附液，於 Ex/Em = 230/338-346 及 270/338-344 有特徵峰，其對應之有機螢光物質為芳香族蛋白質 II 及色胺酸類蛋白質，而 HPO PTFE-2 之脫附液，於 Ex/Em = 220/330-346 及 270/332-346 有其特徵峰，對應之有機螢光物質為芳香族蛋白質 II 及色胺酸類蛋白質。

由圖 4-24 至 4-27 可得知，以 0.1 N 鹽酸清洗各薄膜，藉由分析脫附液之有機物質，以總有機碳分析，是物理與化學清洗中脫附最少總有機碳濃度，推測可能為最後階段清洗，前面階段性清洗已經將大部分的有機物所脫附下來。再以螢光 EEM 分析脫附液中溶解性有機物之成份組成由表 4-13 至 4-16 可得知，薄膜脫附

液其溶解性有機物皆位於 $Ex/Em = 230/298-306$ 及 $270/292-308$ 之螢光位置，所對應物質為芳香族蛋白質 I 之酪胺酸及溶解性類微生物副產物區之酪胺酸蛋白質類等有機螢光物質。

總結 ATR-FTIR 所觀察之薄膜表面有機物及以 EEM 探討清洗薄膜之脫附液，阻塞薄膜物質包括由薄膜表面所測得之多醣類及蛋白質類物質，其薄膜脫附液亦發現芳香族蛋白類、溶解性類微生物、類腐植酸及類黃酸等物質，皆會造成薄膜阻塞。



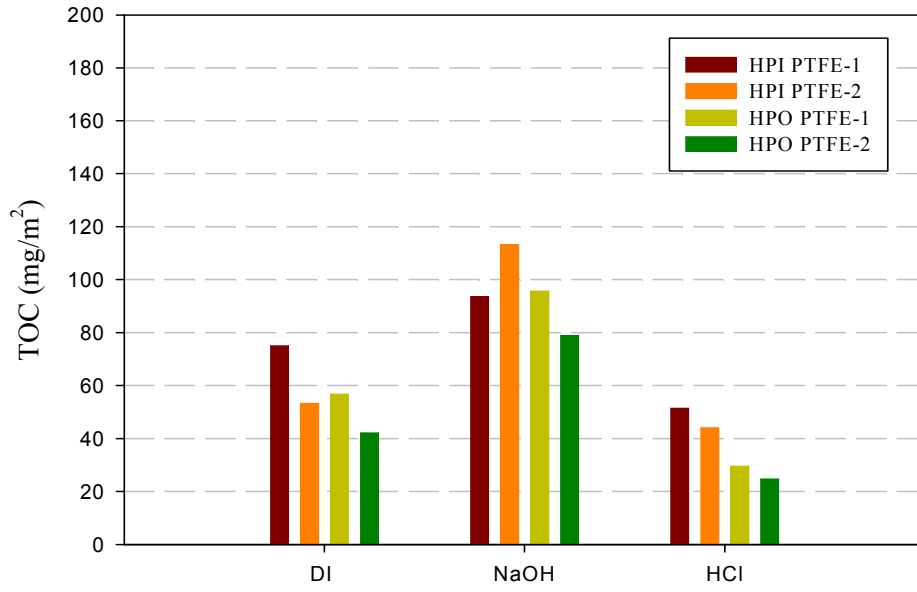


圖 4-24 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含 TOC 濃度
-水庫表層水

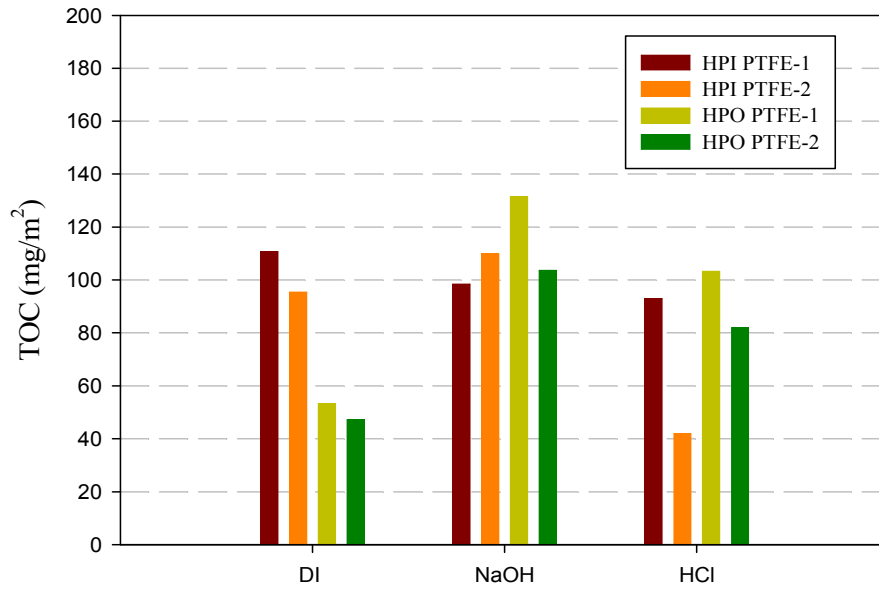


圖 4-25 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含 TOC 濃度

- 原水

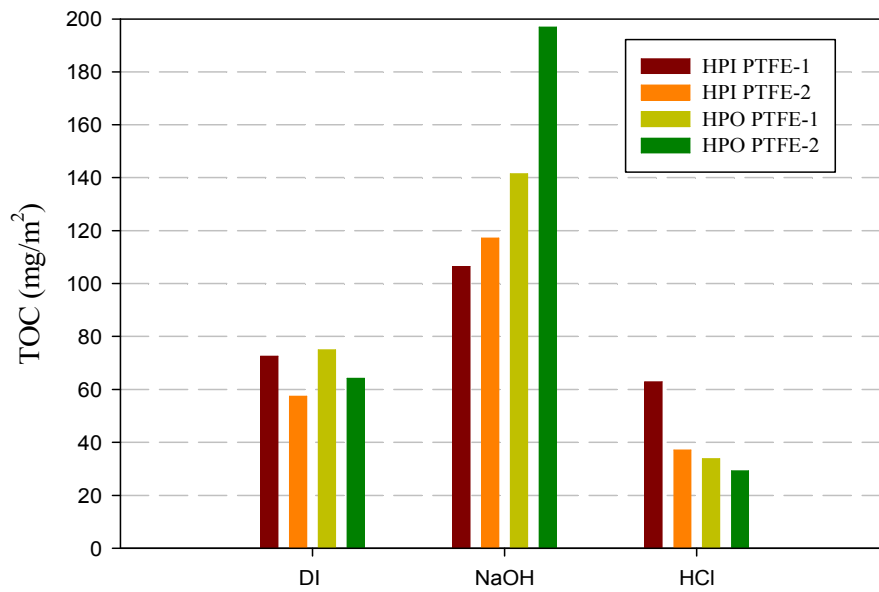


圖 4-26 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含 TOC 濃度
- 沉澱池出流水

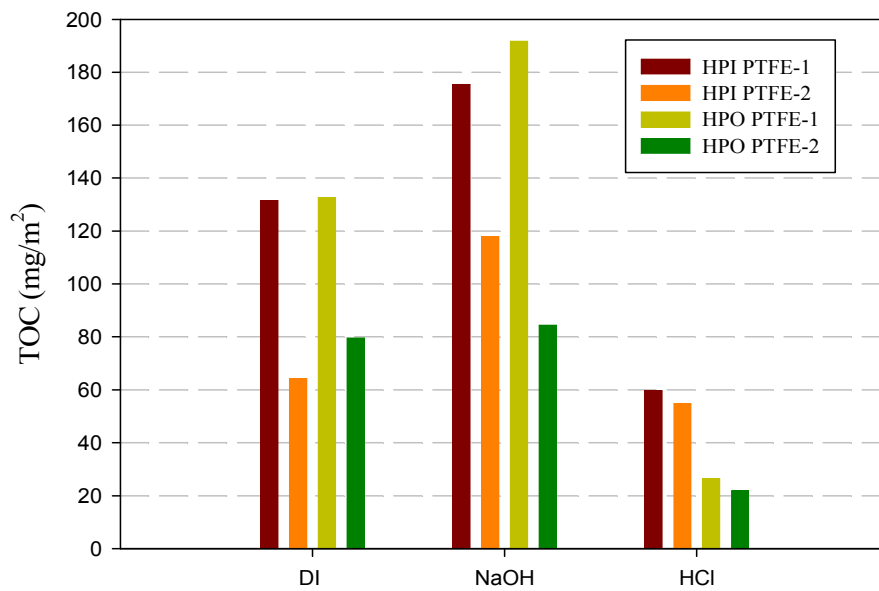


圖 4-27 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含 TOC 濃度
- 快濾池出流水

表 4-13 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液之螢光 EEM 圖譜-水庫表層水

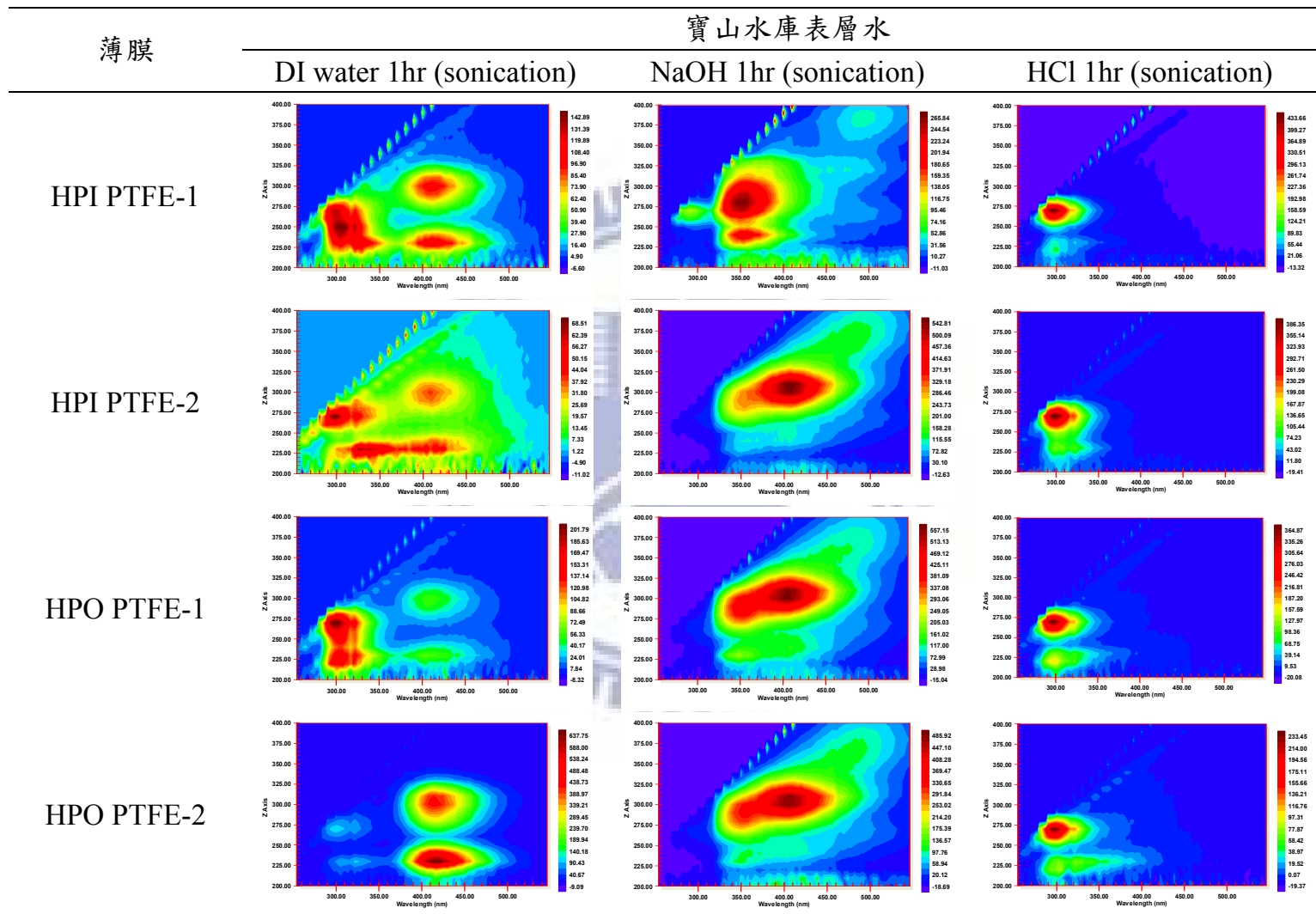


表 4-14 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液之螢光 EEM 圖譜-原水

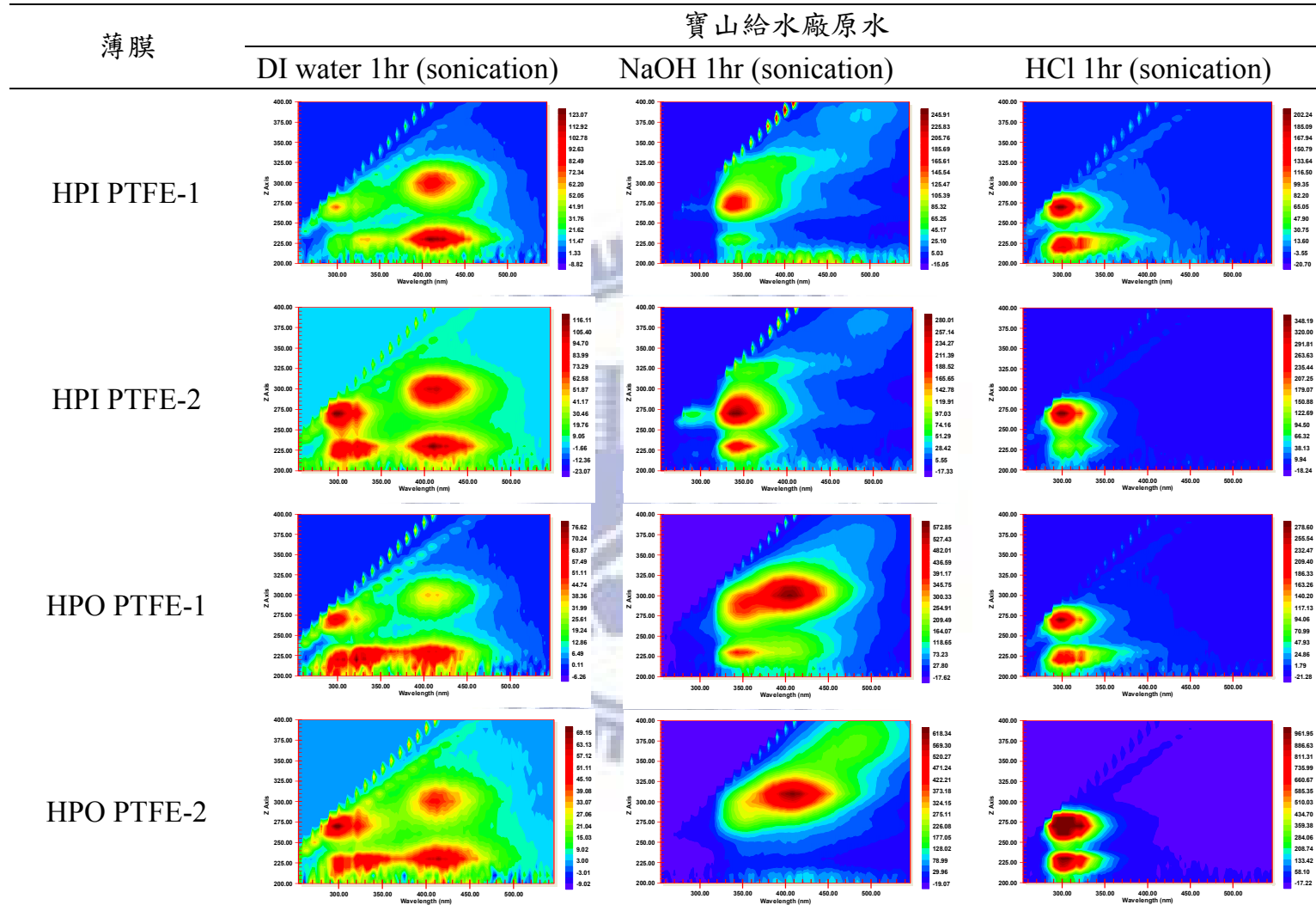


表 4-15 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液之螢光 EEM 圖譜-沉澱池出流水

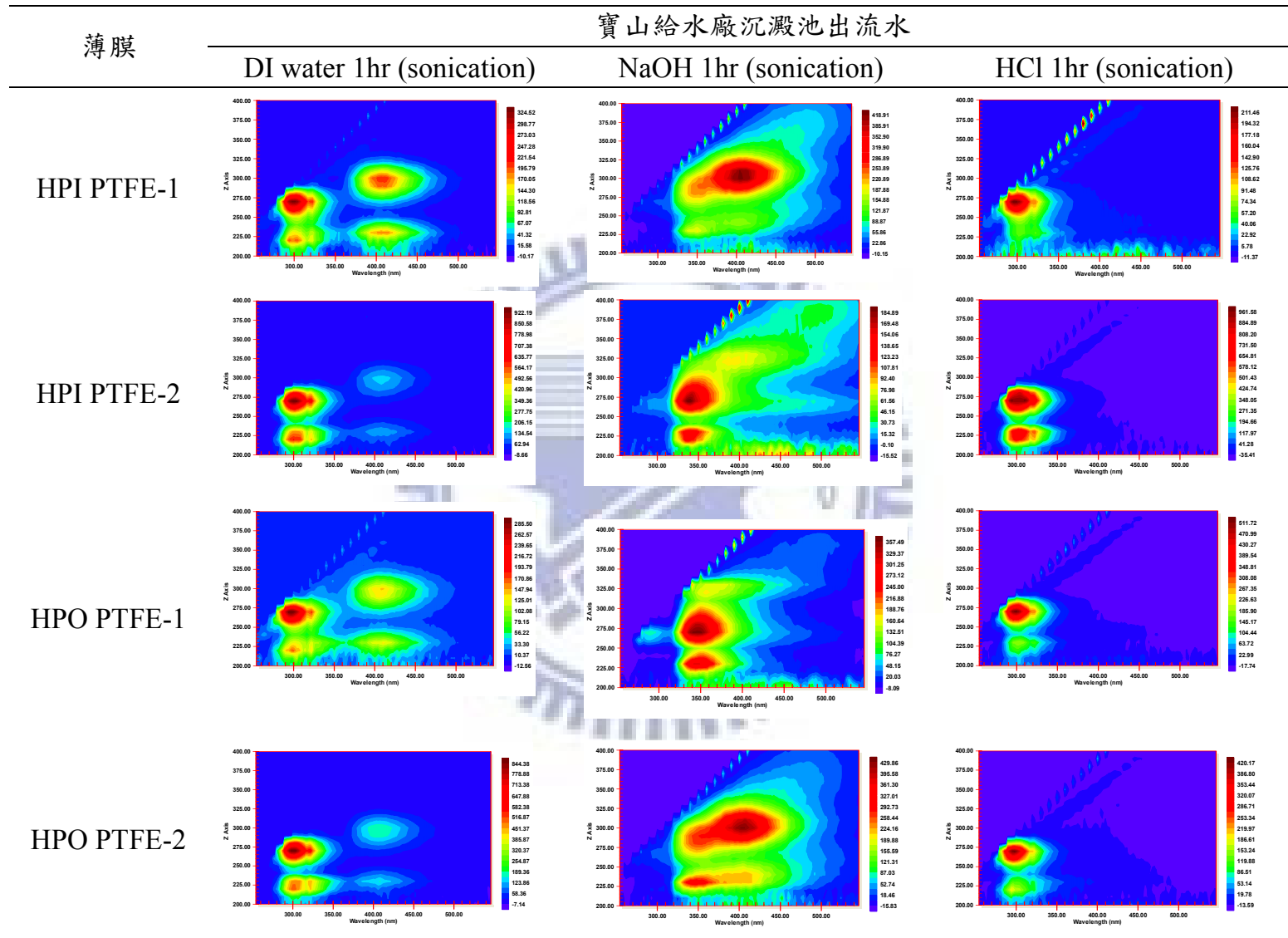
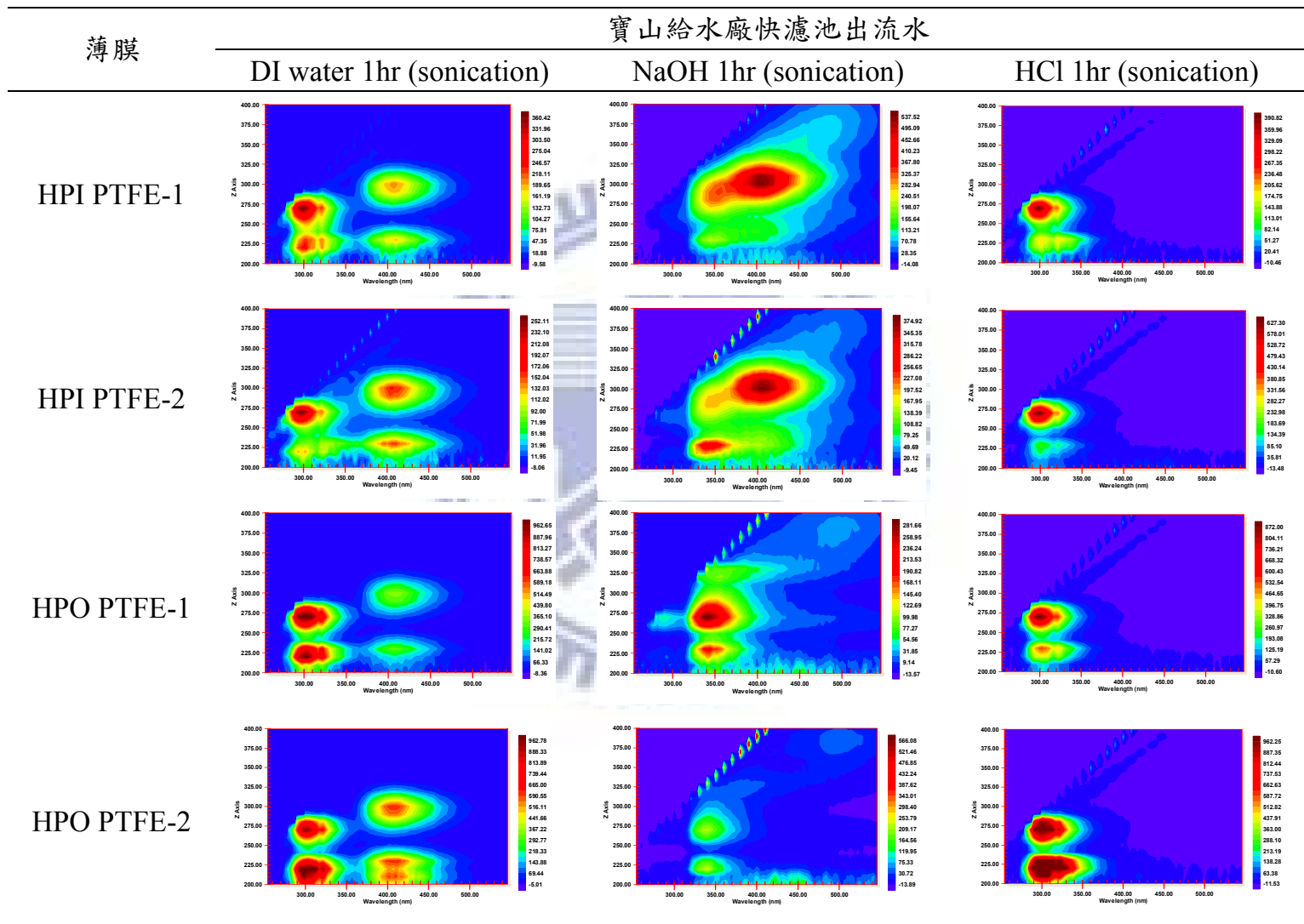


表 4-16 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液之螢光 EEM 圖譜-快濾池出流水



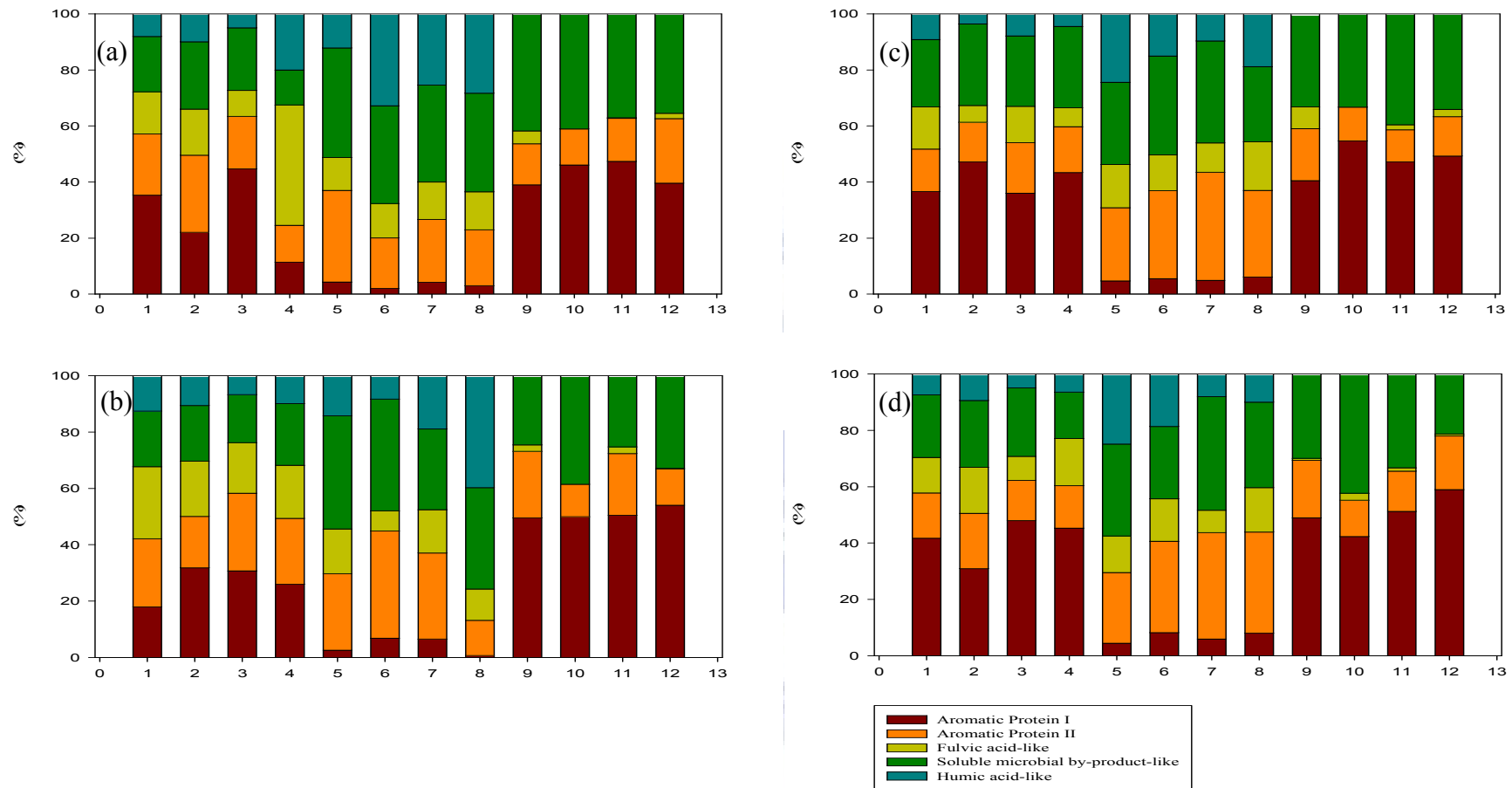


圖 4-28 以不同溶劑清洗薄膜 (a)水庫表層水、(b)原水、(c)沉澱池出流水、(d)快濾池出流水後之脫附液經螢光 EEM 分析其各成分之比例

1. HPI PTFE-1(DI water)、2. HPI PTFE-2(DI water)、3. HPO PTFE-1(DI water)、4. HPO PTFE-2(DI water)、5. HPI PTFE-1(NaOH)、6. HPI PTFE-2(NaOH)、7. HPO PTFE-1(NaOH)、8. HPO PTFE-2(NaOH)、9. HPI PTFE-1(HCl)、10. HPI PTFE-2(HCl)、11. HPO PTFE-1(HCl)、12. HPO PTFE-2(HCl)

4.3.3 薄膜無機積垢特性

薄膜之清洗分別利用去離子水、氫氧化鈉及氯化氫配合超音波進行清洗，將脫附後之溶液利用 ICP-MS 分析水中無機離子，由表 4-17 至 4-20 所示，清洗薄膜後之脫附液無機離子含量普遍偏高，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於過濾時吸附於膜表面，故可洗出較高含量的無機物。實驗結果得知，氫氧化鈉脫附無機物質之能力較好，推測可能薄膜上有機積垢物與無機物特性具較高親和力，在以氫氧化鈉脫附有機物的過程中將無機物質一同帶出薄膜。而鹽酸脫附鐵及鋁的效果則較去離子水佳。

有學者研究利用 NaOH 溶劑脫附薄膜積垢物質，發現藉由 NaOH 可脫附大量有機物質及 Al，可能是高濃度的 Al 與 NaOH 形成氫氧根錯合物如 $\text{Al}(\text{OH})^{-1}$ (Kimura, 2004)，與本實驗所得之結果相比，藉由 NaOH 清洗薄膜亦可脫附大量 Al，推估為因高濃度的 Al 與 NaOH 形成氫氧根錯合物如 $\text{Al}(\text{OH})^{-1}$ ；而在 Si 方面，NaOH 脫附含矽物質能力最佳，可能為 Si 與有機物具有高親和力所造成 (陳, 2009)。而有研究發現利用 HCl 其脫附之金屬物質大部分為 Fe (Yamamura, 2007)，與本實驗雷同，使用 HCl 僅能有效脫附 Fe。

總結，以物理性及化學性方式清洗薄膜，藉由分析薄膜表面及脫附收集之溶液，可得知 NaOH 不僅對有機物有較佳之脫附效果，對無機物效果亦佳。

表 4-17 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含成分及濃度-水庫表層水

Membrane	Cleaning	Concentration (ppm)				
		Ca	Si	K	Fe	Al
HPI PTFE-1	DI water ^a	0.320	0.870	0.070	0.007	0.050
	NaOH ^a	0.480	75.00	4.200	0.290	8.100
	HCl ^a	0.170	0.420	0.180	0.200	1.700
HPI PTFE-2	DI water ^a	0.770	1.300	0.086	0.019	0.026
	NaOH ^a	0.650	44.00	2.700	0.240	4.800
	HCl ^a	0.140	0.720	0.110	0.240	0.160
HPO PTFE-1	DI water ^a	0.400	0.120	0.088	0.012	2.500
	NaOH ^a	0.620	88.00	4.900	0.210	9.300
	HCl ^a	0.094	0.280	0.072	0.200	0.110
HPO PTFE-2	DI water ^a	0.330	0.092	0.076	0.007	0.041
	NaOH ^a	0.460	89.00	5.900	0.240	9.500
	HCl ^a	0.180	0.170	0.065	0.140	0.079

a: sonication for 1 hr

表 4-18 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含成分及濃度-原水

Membrane	Cleaning	Concentration (ppm)				
		Ca	Si	K	Fe	Al
HPI PTFE-1	DI water ^a	0.063	0.080	0.037	0.004	0.007
	NaOH ^a	0.460	99.00	6.700	0.300	10.00
	HCl ^a	0.170	0.250	0.110	0.610	0.260
HPI PTFE-2	DI water ^a	0.350	0.200	0.080	0.011	0.420
	NaOH ^a	0.270	85.00	4.600	0.370	9.100
	HCl ^a	0.094	0.250	0.054	0.260	0.170
HPO PTFE-1	DI water ^a	0.091	0.160	0.059	0.010	0.013
	NaOH ^a	0.210	86.00	4.600	0.280	9.400
	HCl ^a	0.077	0.370	0.110	0.610	0.660
HPO PTFE-2	DI water ^a	1.000	0.180	0.130	0.024	0.031
	NaOH ^a	0.790	95.00	5.900	0.300	10.00
	HCl ^a	0.210	0.280	0.073	1.400	0.390

a: sonication for 1 hr

表 4-19 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含成分及濃度-沉澱池出流水

Membrane	Cleaning	Concentration (ppm)				
		Ca	Si	K	Fe	Al
HPI PTFE-1	DI water ^a	0.370	0.200	0.044	0.004	0.019
	NaOH ^a	0.640	67.00	3.500	0.290	16.00
	HCl ^a	1.200	0.340	0.120	2.000	0.730
HPI PTFE-2	DI water ^a	0.340	0.920	0.054	0.004	0.073
	NaOH ^a	0.700	69.00	3.500	0.370	24.00
	HCl ^a	0.230	0.380	0.076	1.900	0.940
HPO PTFE-1	DI water ^a	0.510	0.340	0.078	0.007	0.530
	NaOH ^a	0.620	69.00	3.500	0.460	31.00
	HCl ^a	1.100	0.440	0.073	2.500	1.200
HPO PTFE-2	DI water ^a	0.470	0.270	0.028	0.004	0.012
	NaOH ^a	0.480	69.00	3.500	0.330	23.00
	HCl ^a	0.810	0.300	0.061	1.100	0.710

a: sonication for 1 hr

表 4-20 以不同溶劑清洗薄膜其脫附液所含成分及濃度-快濾池出流水

Membrane	Cleaning	Concentration (ppm)				
		Ca	Si	K	Fe	Al
HPI PTFE-1	DI water ^a	0.210	0.130	0.068	0.009	0.047
	NaOH ^a	0.920	84.00	4.400	0.300	10.00
	HCl ^a	0.100	0.250	0.055	0.390	0.390
HPI PTFE-2	DI water ^a	0.590	0.400	0.120	0.013	0.019
	NaOH ^a	0.530	82.00	4.400	0.340	11.00
	HCl ^a	0.200	0.330	0.076	0.630	0.640
HPO PTFE-1	DI water ^a	0.300	0.420	0.110	0.012	0.028
	NaOH ^a	0.550	80.00	4.300	0.300	11.00
	HCl ^a	0.530	0.480	0.180	0.570	2.400
HPO PTFE-2	DI water ^a	0.110	0.340	0.055	0.005	0.017
	NaOH ^a	0.430	90.00	4.800	0.370	10.00
	HCl ^a	0.120	0.028	0.071	0.140	0.380

a: sonication for 1 hr

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. HPO PTFE 薄膜對於水庫水中大分子疏水性 NOM 之移除能力優於表面改質後 HPI PTFE 薄膜，但通量衰減較為嚴重。
2. HPI PTFE 薄膜水洗後之通量回復率優於 HPO PTFE 薄膜。
3. 使用 HPI PTFE-1 薄膜置於給水廠快濾池後處理水庫水可獲得最佳之水質及通量回復率。
4. HPO PTFE 及 HPI PTFE 薄膜過濾水庫水之薄膜積垢物主要為多醣類及蛋白質類物質，以及溶解性類微生物、類腐植酸及類黃酸。
5. 以鹼(NaOH)清洗薄膜脫附薄膜有機及無機積垢物之能力優於水洗及酸洗。

5.2 建議

1. 分別探討剪力對高含藻原水及給水場沉澱池出流水不易沉降顆粒之影響。
2. 使用相同薄膜分別以截流式及掃流式薄膜模組對不同進流水做過濾試驗，探討以相同薄膜使用不同模組之過濾效率。

參考文獻

- Amy, G. (2008) "Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes" *Desalination*, 231, 44-51.
- Brant, J. A., Kwan, P., Daniel, U., Valencia, R. (2010) "Pilot-Scale evaluation of chemical cleaning protocols for organic and biologically fouled microfiltration membranes" *J. Envir. Engrg.*, 136, 542-553.
- 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., Panglisch, S., House, J., Drikas, M., Burch, M. D., Gimbel, R. (1998) "A study of membrane filtration for the removal of cyanobacterial cells" *Aqua.*, 46, 324-334.
- 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 membranes" *Water Res.*, 35, 4455-4463.
- 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.
- 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.
- 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. V. (2008) "UV absorbance ratio index with size exclusion chromatography (URI-SEC) as an NOM property indicator" *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA.*, 57, 35-44.
- Hoffmann, M. R., Hua, I., Hochemer, R. (1996) "Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water" *Ultrasonics Sonochemistry*, 3, 163-172.
- Hung, M. T. and Liu, J. C. (2006) "Microfiltration for separation of green algae from water" *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 51, 157-164.

Jermann, D., Pronk, W., Meylan, S., Boller, M. (2007) “Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production” *Water Res.*, 41, 1713-172.

Jermann, D., Pronk, W., Kagi, R., Boller, M. (2008) “Influence of interactions between NOM and particles on UF fouling mechanisms” *Water Res.*, 42, 3870-3878.

Kennedy, M. D., Chun, H. K., Yangall, V. A. Q., Heijman, B. G. J., Schippers, J. C. (2005) “Natural organic matter (NOM) fouling of ultrafiltration membranes: fractionation of NOM in surface water and characterisation by LC-OCD” *Desalination*, 178, 73-83.

Kennedy, M. D., Kamanyi, J., Heijman, G. J., Amy, G. (2008) “Colloidal organic matter fouling of UF membranes: role of NOM composition & size” *Desalination*, 220, 200-213.

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. (2007) “Irreversible Fouling in MF/UF Membranes Caused by Natural Organic Matters (NOMs) Isolated from Different Origins” *Separation Science and Technology*, 41, 1331-1344.

Ladner, D. A., Vardon, D. R., Clark, M. M., (2010) “Effects of shear on microfiltration and ultrafiltration fouling by marine bloom-forming algae” *J. Membr. Sci.*, 356, 33-43.

Lee, N. H., Amy, G., Croue', J. P., Herve, B. (2004) “Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM)” *Water Res.*, 38, 4511-4523.

Lee, N. H., Amy, G., Lozier, J. (2005) “Understanding natural organic matter fouling in low-pressure membrane filtration” *Desalination*, 178, 85-93.

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

Lee, E. K., Chen, V., Fane, A. G. (2008) “Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration — effect of membranes and operation modes” *Desalination*, 218, 257-270.

Maartens, A., Swart, P., Jacobs, E. P. (1999) “Feed-water pretreatment: methods to reduce membrane fouling by natural organic matter” *J. Membr. Sci.*, 163, 51-62.

Mouchet, P., Bonnelye, V. (1998) “Solving algae problems: French expertise and world-wide applications” *J Water SRT—Aqua.*, 47, 125-141.

Spinette, R. F. (2008) "Fouling of a hydrophobic microfiltration membrane by algae and algal organic matter mechanisms and prevention" Dissertation of Johns Hopkins University.

Stork, D. (2008) "An investigation into membrane fouling from algae-containing waters" RMIT University.

Schäfer, A. L., Fane, A. G., Waite, T. D. (2000) "Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters" *Desalination*, 131, 215-224.

Peiris, R. H., Halle', C., Budman, C., Moresoli, C., Peldszus, S., Huck, P. M., Legge, R. L. (2009) "Identifying fouling events in a membrane-based drinking water treatment process using principal component analysis of fluorescence excitation-emission matrices" *Water Res.*, 44, 185-194.

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

Yuan, W. and Zydney, A. L. (2000) "Humic acid fouling during ultrafiltration" *Environ. Sci. Technol.*, 34, 5043-5050.

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.

杜松翰 "沉浸式生物薄膜系統之阻塞機制與清洗方式探討", 國立交通大學環境工程碩士論文, 民國 93 年。

林育彰 "藻體胞外有機物特性之研究", 國立成功大學環境工程研究所碩士論文, 民國 98 年。

邱鈺婷 "藻類胞外物對 UF 膜阻塞的影響", 國立成功大學環境工程研究所碩士論文, 民國 96 年。

陳思穎 "原水水質對 UF 薄膜積垢影響", 國立交通大學環境工程研究所碩士論文, 民國 98 年。

楊秀蘭 "超音波對超濾薄膜積垢生成之影響", 國立台灣大學環境工程研究所碩士論文, 民國 97 年。

蘇育俊、黃志彬、彭建文、林庭瑋 "寶山淨水廠原水之薄膜積垢特性", 第 27 屆自來水研究發表會, 民國 99 年。