

國立交通大學
環境工程研究所

碩士論文

陽離子對薄膜有機積垢之影響

Effects of Cations on Organic Fouling of UF
Membrane



研究生：王綉文

指導教授：黃志彬 教授

中華民國九十五年七月

陽離子對薄膜有機積垢之影響
Effects of Cations on Organic Fouling of UF
Membrane

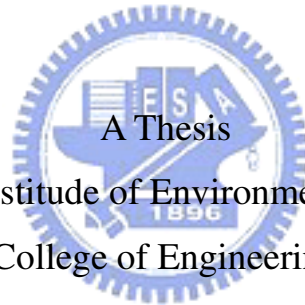
研究生：王綉文

Student : Hsiu-wen Wang

指導教授：黃志彬

Advisor : Chih-pin 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
July 2006
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十五年 七月

陽離子對薄膜有機積垢之影響

研究生：王綉文

指導教授：黃志彬 博士

國立交通大學環境工程研究所

摘要

天然有機物 (Natural organic matters, NOMs) 泛指自然界中天然存在之有機物，主要來自於動、植物腐化分解所衍生的錯合物；利用傳統混凝沈澱之淨水程序無法有效去除，因此近年來國內外開始採用薄膜程序去除水中之 NOMs，然薄膜之發展受限於 NOMs 容易沈積在薄膜表面，造成薄膜通量衰減、去除率下降並簡短薄膜壽命，因此期望能藉由薄膜積垢試驗得知 NOMs 積垢現象，以利後續之前處理。

本研究中採用商用腐植酸及天然原水兩種 NOMs 進行實驗，調整人工配置腐植酸溶液之 pH 值並添加不同價數之陽離子，觀察薄膜通量在不同 pH 值及陽離子存在下之通量衰減情況。天然原水則先以 RO 濃縮，再以樹脂進行親疏水性分離，進一步比較不同親疏水性與陽離子作用後對薄膜通量之影響。

於研究結果中發現，人工配置腐植酸溶液在未添加陽離子及添加鉀離子後，於 pH 值 4 時因為靜電排斥力弱因此最容易發生通量衰減，添加鈣離子後通量衰減程度會隨 pH 值上升而下降；此外，添加鉀離子改變 NOM 結構後會使通量衰減的情形下降，添加鈣離子則在 NOM 及薄膜間形成架橋作用，故通量衰減較其他兩者明顯。

親疏水性水樣方面，親水性 NOM 較疏水性 NOM 容易造成通量下降，且親水性 NOM 因為帶有較多羧酸類官能基，故較易與鈣離子形成架橋作用，因而通量衰減的情形較為嚴重。

關鍵字：積垢、天然有機物、腐植酸、陽離子、超過濾



The Effect of Cation on organic fouling of UF Membrane

Student: Hsiu-wen Wang

Advisors: Chihpin Hsuang

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

Abstract

Natural organic matters (NOMs) is a complex matrix of organic compounds in environment. It is formed when living matter, especially plants, die and decay. NOMs can not remove effectively in conventional water treatment, like coagulation. Recently, membrane filtration become an accepted process in water treatment. However, membrane fouling due to accumulation of NOMs on the membrane surface restrict its development. And, flux decline is more serious when calcium ion exists in the natural water. The disadvantage of membrane fouling include: flux decline, rejection decreased, and shorter membrane life. The objective of this work is to investigate the degree of membrane fouling when cations exist with NOMs.

The feed water include humic acid purchased from Aldrich and natural water from the reservoir. The parameter of experiment are pH values and different multivalent cation. Natural water is concentrated with RO membrane and then fractionated on resins based on hydrophobicity. The degree of NOM fouling is affected by pH, cation and hydrophobicity.

In humic acids without addition of cation and addition of potassium ion, the worst flux decline is in pH4 due to the weaker electrostatic repulsion between humic acids and membrane. Addition of potassium ion will change the configuration of humic acids and increase the flux of membrane. The degree of flux decline decrease with pH increase when addition of calcium ions. And calcium ions can bridge between humic

acids and membrane, then cause worse flux decline.

Hydrophilic NOMs cause worse flux decline than hydrophobic NOMs. And hydrophilic NOMs will dissociate more functional group, then bridge between calcium ion. It suggests that hydrophilic NOMs will cause worse flux decline in the presence of calcium ion.

Key words: Fouling; Natural organic matter; Humic acid; Cations,
Ultrafiltration



致謝

兩年的歲月飛逝，不知不覺間已經到了要寫下致謝的時刻。兩年的研究所生活，感謝恩師黃志彬 教授及袁如馨 教授於各方面的指導，無論是在待人處事或是學術研究上都讓學生受惠良多，另外亦感謝劉志成 教授及鄧宗禹 教授於口試期間給予之寶貴意見與指導，讓學生的論文可以更趨完整。

兩年的研究生活有許多回憶，感謝一路陪伴我走過這段日子的你們。感謝志麟學長、育俊學長給予我許多實驗上的意見，文彬學長給予的許多鼓勵，惠玲跟靖宜學姐不時的關心，還有嘉蔚學長陪我一起熬過寫論文的那段日子，遠在台南卻總是替我加油的欣慧學姐，當然94 級最親愛的伙伴們信杰、智淵、政倫和昌郁的互相打氣及支持，學弟妹昭瑩、淑芬、文善於各方面的幫忙。沒有你們不會有精彩的兩年，不會留下許多美好的回憶及感動，只想說有你們真好!此外，感謝阿筑、阿哲兩位好友，見面的次數雖然不多，但總是可以感受到你們給予的溫暖。

最後，最感激的莫過於我的家人，感謝你們無怨尤的支持與包容，特別是遠在美國的嫂子陪我渡過無數的深夜，伴著我完成這本論文；還有胖先生，感謝你給我無限的勇氣跟幸運。僅將此小小的論文獻給我最愛的你們，願你們感受我的喜悅。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
致謝.....	v
目錄.....	vi
表目錄.....	viii
圖目錄.....	ix
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 天然有機物與腐植質之組成與特性.....	3
2.2 薄膜處理程序.....	6
2.2.1 薄膜種類與材質.....	6
2.2.2 薄膜種類與材質.....	9
2.3 薄膜積垢之影響因子.....	11
2.4 天然有機物對於薄膜之影響.....	13
2.4.1 親、疏水性有機物對於薄膜之影響.....	13
2.4.2 分子量分佈對於薄膜之影響.....	15
2.4.3 金屬離子對於薄膜過濾天然有機物之影響.....	17
2.5 薄膜積垢物測定方法.....	19
2.6 薄膜清洗方式.....	23
第三章 實驗材料、設備及方法.....	26
3.1 實驗方法.....	26
3.2 腐植酸純化.....	28
3.2.1 腐植酸純化步驟.....	28
3.2.2 腐植酸純化設備及藥品.....	29

3.3	有機物質親、疏水性分離	30
3.3.1	樹脂分離實驗	30
3.3.2	樹脂分離實驗設備及藥品	31
3.4	有機物質分子量分離	32
3.4.1	分子量分離實驗	32
3.4.2	分子量分離實驗設備	33
3.5	薄膜操作實驗	34
3.5.1	薄膜操作狀況	34
3.5.2	薄膜實驗設備	34
3.6	分析方法.....	36
3.6.1	溶解性有機碳濃度	36
3.6.2	紫外光吸收度	37
3.6.3	鈣離子濃度	38
第四章	結果與討論	39
4.1	陽離子對薄膜過濾腐植酸之影響	39
4.1.1	腐植酸水樣之過濾試驗	40
4.1.2	薄膜之積垢特性	50
4.2	親疏水性天然有機物對薄膜過濾之影響	55
4.2.1	天然原水有機物含量	55
4.2.2	陽離子添加對天然原水薄膜過濾之影響	56
4.3	腐植酸分子量分佈對薄膜過濾之影響	64
4.3.1	腐植酸分子量分佈情況	64
4.3.2	陽離子添加對不同分子量腐植酸過濾之影響	65
第五章	結論與建議	72
5.1	結論.....	72
5.2	建議.....	73
Reference	74

表目錄

表4-1	添加陽離子對腐植酸去除率之影響	49
表4-2	薄膜過濾腐植酸前後接觸角之變化	51
表4-3	FTIR 之簡易特徵波峰對照表	54
表4-4	明德水庫之濃縮原水及經樹脂分離所得親疏水性水樣之有機物含量	55
表4-5	天然原水及其親疏水性水樣於不同陽離子添加下之 DOC 去除率	60
表4-6	腐植酸分子量分佈及 DOC 濃度	64
表4-7	H-1 ~ H-3 群組於不同陽離子添加下之 DOC 去除率	71



圖目錄

圖2-1	腐植酸結構.....	4
圖2-2	不同原水性質下腐植酸結構之變化.....	5
圖2-3	薄膜過濾方式及通量變化趨勢.....	8
圖2-4	薄膜阻塞機制.....	10
圖2-5	腐植酸吸附機制.....	17
圖2-6	水體有機物圖譜.....	21
圖2-7	EDTA 去除薄膜有機積垢之機制.....	24
圖2-8	SDS 溶解腐植酸之機制.....	25
圖3-1	實驗流程.....	27
圖3-2	腐植酸親疏水性分離設備.....	31
圖3-3	分子量分離設備.....	33
圖3-4	薄膜過濾流程.....	35
圖3-5	薄膜模組設備.....	35
圖4-1	pH值對薄膜過濾腐植酸溶液之影響.....	41
圖4-2	不同pH值下DOC去除效果.....	41
圖4-3	不同pH值下添加鉀離子對薄膜過濾腐植酸溶液之影響.....	43
圖4-4	不同pH值下添加鉀離子之腐植酸過濾後DOC去除效果.....	43
圖4-5	不同pH值下添加鈣離子對薄膜過濾腐植酸溶液之影響.....	45
圖4-6	不同pH值下添加鈣離子之腐植酸過濾後DOC去除效果.....	45
圖4-7	CaCl ₂ 對薄膜過濾通量之影響.....	46
圖4-8	添加不同陽離子及濃度變化對UF薄膜過濾腐植酸溶液通之影響.....	48
圖4-9	不同陽離子濃度比例下顆粒粒徑分佈圖.....	48
圖4-10	薄膜接觸角.....	50

圖4-11	SEM 圖	52
圖4-12	不同陽離子添加下積垢薄膜之 FTIR 圖譜	53
圖4-13	添加不同陽離子之對天然原水薄膜通量之影響	56
圖4-14	添加不同陽離子對疏水性天然原水通量通量之影響	57
圖4-15	添加不同陽離子對親水性天然原水薄膜通量之影響	59
圖4-16	天然原水及其親疏水性水樣定濃度操作下之通量變化....	61
圖4-17	天然原水及其親疏水性水樣添加鉀離子於定濃度操作下之 通量變化	62
圖4-18	天然原水及其親疏水性水樣添加鈣離子於定濃度操作下之 通量變化	63
圖4-19	添加陽離子對 H-1 群組薄膜通量之影響	65
圖4-20	添加陽離子對 H-2 群組薄膜通量之影響	66
圖4-21	添加陽離子對 H-3 群組薄膜通量之影響	67
圖4-22	H-1~H-3 群組於定濃度操作下之薄膜通量變化	68
圖4-23	H-1~H-3 群組添加鉀離子於定濃度操作下之薄膜通量變 化.....	69
圖4-24	H-1~H-3 群組添加鈣離子於定濃度操作下之薄膜通量變 化.....	70

第一章 前言

有鑑於傳統混凝沈澱過濾單元之不足，高級淨水程序之開發使用日益迫切。薄膜處理程序具有取代傳統沉澱池、砂濾池之優勢，而優點包括 (1) 減少化學藥劑之添加，避免改變污染物質之物化特性，亦能減少污泥產生及處置問題；(2) 控制消毒副產物及前趨物生成，減少飲用水致癌之疑慮；(3) 有效去除水中微生物，降低配水管線中微生物再生長之情形；(4) 自動化操作，避免因人員操作不當影響出水品質；(5) 出流水水質較易保持穩定，不易因進流水水質波動而改變；(6) 節省佔地面積；因此薄膜處理程序逐漸受到青睞。

然而，天然水體中之 NOMs 會造成薄膜積垢現象 (fouling)，當硬度離子 (如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 存在之狀況下積垢現象更趨明顯；一旦薄膜阻塞積垢將會使通量衰減 (flux decline) 降低出水量，為使出水量不受影響勢必需提高壓力維持固定通量，出流水水質降低，需定期進行反沖洗或化學清洗維持出流水品質，薄膜壽命亦會因此減短，增加薄膜更換頻率，以上現象皆會提高營運成本，成為薄膜程序發展上的一大阻礙。

本研究著重在 NOMs 特性及鈣離子存在之狀況下，薄膜通量衰減之情形；利用人工配置腐植酸溶液及天然原水進行親、疏水性及分子量分離，並添加不同價數之陽離子，從中探討腐植酸溶液及天然原水之差異，並針對 NOM 不同特性對於薄膜阻塞現象進行研究。

本研究利用樹脂將天然原水依親、疏水性兩種特性加以分離，並利用不同孔徑之 UF 薄膜依分子量大小分離腐植酸溶液，將收集所得之水樣進行薄膜試驗，探討在不同陽離子作用之下天然有機物特性對於薄膜通量衰減之影響，並分析過濾前後水質參數，以瞭解薄膜過濾去除 NOMs 之效果。藉由以上研究，瞭解薄膜積垢形成之原因與機制，期能藉此建立控制薄膜阻塞之方法，或最佳之薄膜清洗方式，延長薄膜使用壽命及提高薄膜操作效能。

本實驗之內容包括：

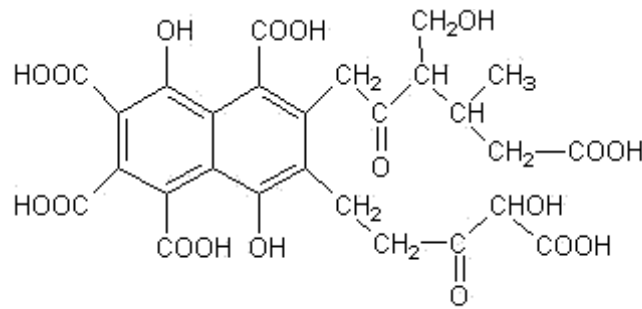
1. 以人工配置腐植酸溶液模擬天然原水，改變 pH 值並添加不同價數之陽離子，藉此探討原水環境及陽離子對於薄膜過濾效果之影響。
2. 利用樹脂及 UF 薄膜將人工配置腐植酸溶液進行分子量分離，探討不同腐植酸特性於薄膜積垢之差異性。
3. 取用明德水庫之天然原水，經由 RO 濃縮提高 DOC 值後，分離親、疏水性，探討利用薄膜過濾天然原水之效能。
4. 分析進出流水水質以瞭解薄膜過濾效能，並以 SEM 儀器分析薄膜表面，藉此瞭解 NOMs 對於薄膜形態之變化；並以接觸角量測判定薄膜過濾前後之親、疏水性變化；另外以 FTIR 分析薄膜表面積垢物質，進一步瞭解容易造成積垢之物質。

第二章 文獻回顧

2.1 天然有機物與腐植質之組成與特性

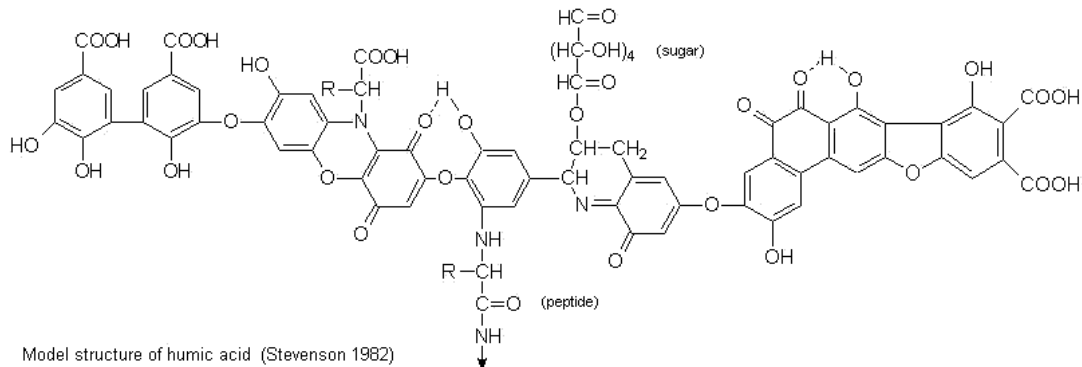
天然有機物 (Natural organic matters, NOM) 泛指自然界中天然存在之有機物，主要來自於動、植物腐化分解所衍生的錯合物。NOMs 存在於水體當中，主要會造成色度引起臭味，小分子有機物則可以被微生物利用，引起微生物於管線中再生長，亦會造成管線腐蝕；此外於淨水工程中 NOMs 與氯反應將生成消毒副產物 (Disinfection By-Products, DBPs)，如三鹵甲烷 (Trihalomethanes, THMs) 及鹵乙酸 (Haloacetic acid, HAAs) 等皆已被證實為致癌物質，無形之中對於管線末端的使用者造成危害。

在 NOMs 中有 50% 的溶解性有機碳是由腐植質組成，腐植質又由為多種官能基組成之錯合物，一般為 Carboxylic group 和 Phenolic group 兩大類，因為兩類官能基之組成比例不同，可進一步將腐植質區分為三大類：腐黑質 (Humic acid, 不溶於弱酸、弱鹼)、腐植酸 (Humic acid, 不溶於弱酸，溶於弱鹼) 及黃酸 (Fulvic acid, 溶於弱酸，不溶於鹼)。其中，腐植酸相較於黃酸具有較多 Phenolic group，分子量亦較大；黃酸則具較多 Carboxylic group，電荷及溶解度也較腐植酸高，因此較容易溶於水中。目前對於腐植酸及黃酸之結構尚無定論，Buffle *et al.* (1977) 與 Stevenson (1982) 分別提出黃酸及腐植酸之結構模型，由圖 2-1 可以發現兩者所帶之官能基比例有明顯不同，進而影響其在水體中的表現。



Model structure of fulvic acid by Buffle

(a)



Model structure of humic acid (Stevenson 1982)

(b)

圖 2-1 腐植酸結構 (a) Fulvic acid (b) Humic acid
(Buffle *et al.*, 1977 ; Stevenson, 1982)

腐植質之分子量分佈由數百到數十萬不等，其組成也因來源、地區和萃取方法不同而有所差異。但腐植質的基本組成元素則大多相同，一般約有 40-60 % C、30-50 % O、4-5 % H、1-4 % N、1-2 % S 和 0-0.3 % P。(Gaffney *et al.*, 1996)

Stevenson (1982) 提出，腐植酸在 pH 3 時為電中性不帶電，pH 於 4.7 時帶 50 % 負電，當 pH 值逐漸提高其帶電性越高。因為帶電性的不同，腐植酸在不同 pH 值環境下具有不同特性；一般認為腐植酸在低 pH 值、高離子強度及高樣品濃度的情況下，腐植酸會蜷曲成球狀；反之在高 pH 值、低離子強度及低樣品濃度的狀況下，腐植酸會以具有彈性的線性結構存在，如圖 2-2 所示；在自然水體

中，離子強度一般不高且 pH 值約在 7 左右，因此腐植酸會呈線性狀態。此外，腐植酸屬於天然高分子螯合物，與重金屬有良好的錯合能力，因此在環境中腐植酸會與許多重金屬形成錯合物，在減少重金屬毒性的同時，相對的也降低植物對於某些重金屬的生物利用性。

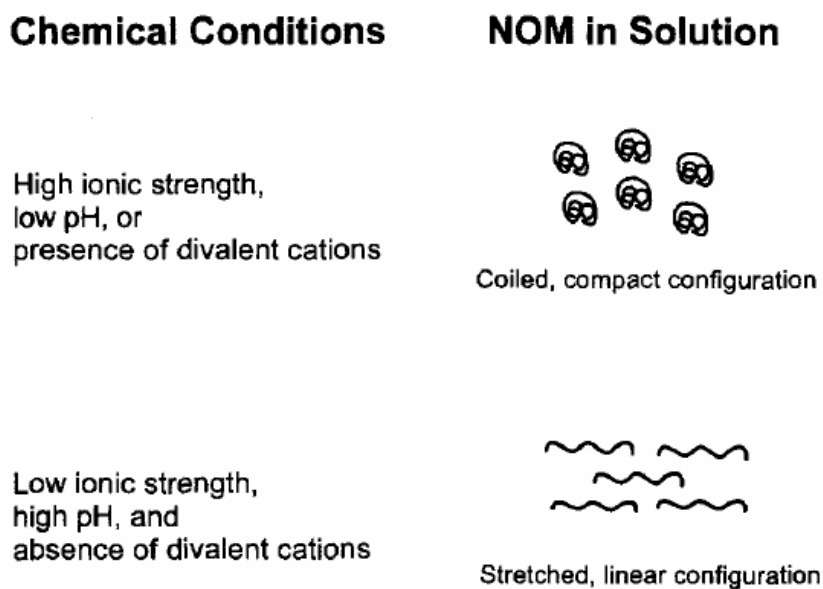


圖 2-2 不同原水性質下腐植酸結構之變化
(Hong and Elimelech, 1997)

土壤中腐植質含量約在 0-10 %，表面水的 DOC (Dissolved Organic Carbon) 介於 0.1 至 50 ppm，於海水表面約 0.2 至 1.2 ppm，深層地下水濃度則由 0.1 至 10 ppm 不定 (Gaffney *et al.*, 1996)。此外，有機物常會吸附在無機之懸浮顆粒上，因此水體中有機物分析值常會較實際含量為低。

2.2 薄膜處理程序

利用傳統化學混凝、沉澱過濾程序去除天然有機物成效並不佳，往往僅能去除大分子有機物，然而小分子容易為微生物利用，易引起管線末端之危害；在此前提之下，薄膜處理程序近年來逐漸被採用於淨水程序之中，不僅出流水質穩定，亦能去除水中微生物，降低化學藥品之使用。但限制薄膜發展的主因在於積垢作用 (Fouling)，一旦薄膜被進流物質阻塞後，會發生滲透率降低及薄膜壽命減短等問題。

2.2.1 薄膜種類與材質

薄膜發展日新月異，為使薄膜處理效果可以達到水質要求，在薄膜孔徑及材質上都需不斷突破。

薄膜可依孔徑大小區分為四大類，由大至小分別為 MF (Microfiltration)、UF (Ultrafiltration)、NF (Nanofiltration) 及 RO (Reverse Osmosis)，並以 MWCO (Molecular weight cutoff) 作為界定孔徑之單位。MF/UF 主要利用分子大小篩除之方式進行過濾，MF 孔徑一般大於 $0.01\ \mu\text{m}$ ，UF 之 MWCO 為 1000 - 300,000 Da；NF 主要為電價排除但也具有篩除機制，可去除水中二價陽離子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+})，MWCO 約小於 500 Da；RO 一般視為無孔洞薄膜，分離機制為擴散，可截留所有水分子之外的物質，MWCO 約為 50 Da。

薄膜材質方面，可區分為無機及有機兩大類，有機薄膜常見之材質包括 Cellulose acetate (CA)、Polysulfone (PS)、Polyethersulfone (PES) 及 Polyvinylidene difluoride (PVDF) 等數種。CA 薄膜偏向親水性，不容易積垢但是適用 pH 範圍小，且容易有生物積垢 (Biofouling) 發生；PS 性質與 PES 薄膜之化學特性及親疏水性質相近，常用於 UF 及 MF 當中，化學穩定性佳可適用 pH 範圍較廣；PVDF 膜利用相轉換 (phase inversion) 方式製造，原料內含有 F，在不同 pH 及溫度下皆能保持其穩定性，一般常用於 UF 中且具疏水性性質。近年來，最常見的薄膜為 Thin-film composite (TFC) 薄膜，由兩層薄膜組合而成，下層薄膜屬多孔性不具選擇性，主要做為支撐用途，厚度約在 80-120 μm ；上層薄膜則具有選擇性，具有去除水中溶質之功效，厚度約在 0.2 μm 左右；此種製造方式一方面可增加薄膜之抗壓性，降低濾液通過薄膜之阻力並可減少薄膜成本，TFC 薄膜同時具有高通量、耐酸鹼、耐高溫高壓及高去除率等特性。無機薄膜常見者包括陶瓷膜及玻璃纖維膜，但因製造過程較繁雜，因此目前使用不如有機薄膜廣泛。

薄膜型態主要區分為四大類：平板式 (Plate)、管柱式 (Tubular)、螺旋式 (Spiral wound) 及中空纖維式 (Hollow Fiber)；平板式及管柱式具有容易更換清洗之優點，但管柱式薄膜填充密度低，所以相對成本較高，平板式的缺點則為水頭損失較大。螺旋式薄膜由兩片薄膜組成，中間具有 spacer 可讓進流液通過，薄膜密度較平板式為高，因此水頭損失較小。中空纖維式是有數千至數百萬根中空纖維填充於管柱中使用，過濾方式有 outside-in 及 inside-out 兩種，可依據處理上之需要做選擇，其薄膜密度為四種中最佳。

依進流水過濾方向區分，薄膜操作方式可分為截流過濾 (Dead-end filtration) 及掃流過濾 (Cross-flow filtration) 兩類，如圖 2-3 所示。截流過濾係指水流過濾方向與薄膜垂直，出流水只有一股清水端，溶質容易累積於薄膜表面；掃流過濾之水流方向與薄膜平行，會在薄膜表面產生剪應力帶走沈積於膜表面的溶質，減少濃度極化層之厚度並降低顆粒的沈積，出流水可分為濃縮液 (Concentrate) 及滲出液 (Permeate) 兩股；由以上可知截流過濾之積垢潛勢較掃流過濾為大。

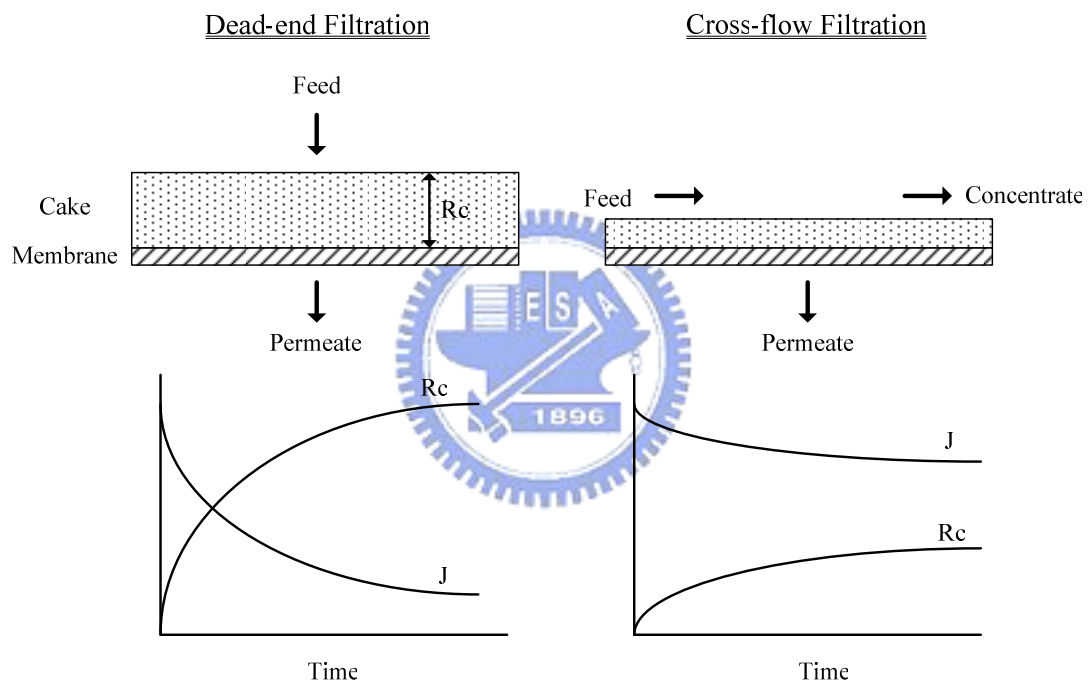


圖 2-3 薄膜過濾方式及通量變化趨勢

2.2.2 薄膜應用限制

薄膜於應用上有許多優點，但是在使用上最大的限制為薄膜的積垢現象，薄膜與進流物質間具有交互作用，會影響薄膜的通量，造成不可回復的通量衰減。

依據進流物質成分不同，薄膜的阻塞可分為：生物性、有機性、膠體性及化學性四種；生物性積垢係指進流水中含有細菌、藻類等微生物，在過濾過程當中經由擴散、重力沈降及對流等方式接觸薄膜表面，進而吸附黏著於薄膜表面或孔洞內，微生物間經由胞外聚合物 (EPS) 之黏性相互聚集，利用水中微量營養鹽生長，逐漸生成生物膜阻塞薄膜。有機性阻塞則是因為水中溶解性有機物，如蛋白質、天然有機物或油脂等造成，溶解性有機物會因帶電性及親疏水性等特性，對於薄膜造成不同程度的阻塞；於淨水工程中天然有機物已經被證實為造成薄膜阻塞的主要物質，無論是對於 MF、UF 或 NF 皆會造成嚴重的通量衰減。膠體性阻塞包括顆粒性阻塞，主要是 0.3-5 μm 之顆粒沈積在薄膜表面，影響薄膜滲透量；Bowen 等人於 1995 年提出 MF 薄膜通量衰減的連續步驟為：(1) 最小的孔洞被顆粒阻塞，(2) 較大的孔洞或是孔洞內部被顆粒覆蓋，(3) 顆粒於薄膜表面累積，(4) 生成 cake layer (Bowen et al., 1995)；此類現象不僅於 MF 中發生，於其他種類薄膜上亦有相同情況。化學性積垢一般常見於 RO 薄膜，需要經由化學清洗才可以去除積垢物，可視為不可逆積垢，生成原因為溶質於薄膜表面濃度超過溶解度積，因此在薄膜表面逐漸生成沈積物，多半是由無機性金屬鹽類造成，包括硬度、二氧化矽及其他碳酸鹽類。

依照薄膜阻塞方式可以區分為：(1) 膠體層/泥餅形成 (Gel/cake layer)，(2) 孔洞阻塞 (Pore plugging)，(3) 膜孔壁阻塞 (Pore narrowing)。膠體/泥餅的形成係因濃度極化作用 (concentration polarization) 於薄膜表面發生，造成積垢物不斷累積壓縮造成；孔洞阻塞為與孔洞大小相近之積垢物直接堵塞；膜孔壁阻塞乃由於小分子吸附在薄膜內壁，或是鹽類在膜表面析出，兩者皆會使薄膜孔洞縮小，影響過濾效果；薄膜阻塞方式如圖 2-4 所示。

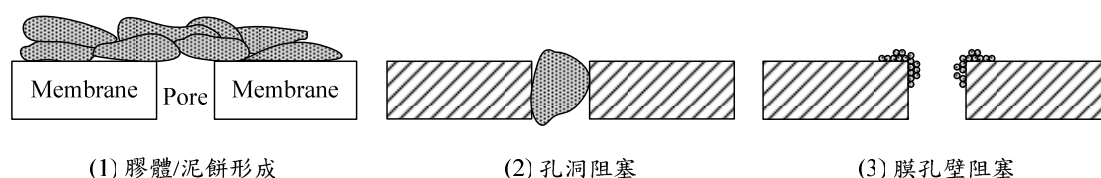


圖 2-4 薄膜阻塞機制

依據薄膜清洗方式的不同則可區分為可逆及不可逆積垢兩種，可逆積垢 (reversible fouling) 所造成的通量衰減可以利用簡易的反沖洗 (backwash) 回復，無法經由反沖洗去除的積垢則為不可逆積垢 (irreversible fouling)，需要經由化學藥劑清洗，才能清除薄膜表面或孔洞內的污染物，增進薄膜的使用率。

針對 UF 薄膜而言，薄膜阻塞機制主要為濃度極化現象、膠體層形成及孔洞吸附；在薄膜分離程序當中，溶質會被阻擋在薄膜表面，造成表面溶質濃度上升，向外往遠離膜面處形成濃度梯度，此現象即為濃度極化，可經由反沖洗去除因此為可逆積垢；溶質因濃度極化現象於薄膜表面不斷累積壓縮，逐漸形成膠體層，如果膠體層內具有顆粒並再經過壓縮則可能形成泥餅；而顆粒吸附於膜孔當中，無法經由反沖洗去除，因此被認定為不可逆積垢。

2.3 薄膜積垢之影響因子

一般而言，薄膜阻塞程度可由以下因素決定：(1) 進流物質之特性，以 NOM 為例則為親疏水性或分子量分佈；(2) 薄膜特性，如表面電性、親疏水性及粗糙度；(3) 水力條件，如掃流速度、初始通量等，(4) 原水性質如 pH 值、離子強度等；茲分項討論如下。

1. 薄膜特性

Schafer *et al.* (2000) 使用 NF、UF 及 MF 三種不同孔徑、不同材質之薄膜進行試驗，結果證實 MF 幾乎無法移除有機物及金屬離子，UF 之有機物移除率則是隨著薄膜孔徑縮小而逐漸提升，而 NF 幾乎可以完全去除水中有機物及金屬離子。在積垢機制方面，MF 乃經由孔洞阻塞及濾餅形成促使薄膜孔洞縮小提高移除率，UF 則因鈣離子與有機物形成錯合物進而縮小孔洞提高移除率，NF 則因沈積物之電價而有所差異，帶正電荷之沈積物會提高陽離子之移除效果，帶負電荷之低分子量有機酸則因為正電荷沈積物之關係去除率降低。

2. 水力條件

薄膜之初始通量及掃流速度會影響薄膜表面濃度極化現象，於 Seidel and Elimelech (2002) 之研究中以 NF 薄膜過濾腐植酸溶液，高初始通量會迫使腐植酸分子大量迅速累積在薄膜表面，提高表面之濃度極化作用，進而使通量迅速衰減。掃流速度產生的剪力可以帶走部分沈積的積垢物，因此當掃流速度逐漸提高通量衰減的情況會漸趨緩和，但是過高的掃流速度會使原水中物質無法經由薄膜過濾即被帶出模組，致使薄膜雖然沒有阻塞狀況發生，卻也無法移除水中污染物質，故選擇適當之掃流速度亦是影響薄膜效能之因子。

3. 原水性質

1994 年 Jucker 及 Clark 於改變腐植酸溶液離子強度後，進行分子量範圍分佈之實驗，實驗結果顯示在高離子強度時腐植酸分子多集中在低分子量範圍，可能是因為離子強度較高時腐植酸之電雙層受到擠壓由 9 nm 降至 3 nm，因此結構趨於緊密較容易通過薄膜，測得之分子量較小；但在本實驗中未進行改變腐植酸溶液離子強度後之分子量分佈，因此無法進一步證實離子強度改變分子量分佈後對於通量之影響。(Jucker and Clark, 1994)

Braghetta *et al.* (1998) 針對原水性質對於薄膜積垢之影響進行研究；pH 值為 4 的情況下通量衰減最為嚴重，pH 值為 10 時之通量經過 42 小時後並無明顯下降，作者指出在低 pH 值時薄膜周圍電荷會出現屏蔽作用，NOM 之官能基亦發生電荷中和，因此容易沈積在薄膜表面造成積垢現象。改變離子強度之實驗則指出當離子強度增加，在過濾初期的 5 到 10 小時內 NOM 分子會急速累積在薄膜表面，而後沈積情況漸趨平緩，因此提高薄膜阻塞的可能性。

Yuan and Zydney (1999) 指出腐植酸貯存在低 pH 值下會發生再聚集的現象，腐植酸儲存在 pH3 時分子量大於 300 kDa 者約有 15%，pH4.7 時約有 7%，但在 pH 為 7 時則可以忽略；而以上述三種 pH 值儲存腐植酸並進行薄膜實驗，pH3 時通量衰減最為顯著，因素在於低 pH 值時分子間排斥力減少，腐植酸負電降低疏水性提高，致使腐植酸沈積在薄膜表面。

2.4 天然有機物對於薄膜之影響

文獻中 (Potts *et al.*, 1981) 曾指出造成薄膜積垢的物質包括溶解性有機物、大分子有機物、微溶性無機物、膠體、懸浮固體物及微生物等，其中以溶解性天然有機物為最主要之積垢物質，NOM 造成積垢的程度主要受離子強度、pH 值、分子量分佈、親疏水性及二價金屬離子影響。

2.4.1 親、疏水性有機物對於薄膜之影響

Nilson and Digiano (1996) 利用 Tar River 為原水，利用樹脂分離親疏水性得到所需水樣後以 NF 薄膜進行實驗，結果顯示在前 50 小時疏水性 NOM 會造成較嚴重的通量衰減，但是在 50 小時後未分離 NOM 的通量衰減程度會大於疏水性者，作者推論在 NOM 分離過程中約有 10 % 的損失，此損失的部分可能是造成通量衰減的主因，另一方面在分離的過程中可能改變 NOM 的特性，使得與薄膜間的相互關係改變影響滲流率。

Braghetta *et al.* (1998) 的研究中，探討不同原水性質對薄膜積垢的影響，選用中空纖維管 (PS 材質, 1000 Da) 處理腐植酸溶液，在親疏水性實驗中發現親水性物質較容易造成阻塞，作者推論原因在於親水性部分因為高電荷密度而呈線性結構，並且 (或) 與孔壁間有較小的作用力存在，另一方面因為膜表面存在之水分子與疏水性分子相互排斥，亦使得疏水性分子較親水性部分不容易沈積在薄膜表面，故親水性部分在薄膜阻塞中扮演重要之角色。

Lin *et al.* (2000) 利用 100 kDa 之 PS 薄膜於 Cross-flow 方式下操作，固定壓力為 160 kPa，並以 DAX-8 樹脂進行親疏水性分離，探討 NOM 不同特性對於 UF 通量之影響，在實驗中發現親水性 NOM 會

造成最嚴重的通量衰減，30 小時操作後薄膜通量僅初始通量的 48 %。

2001 年 Fan 等人取用澳大利亞三處的天然原水，並讓原水依次流過填充 DAX-8、XAD-4 及 IRA958 三種樹脂之管柱進行親疏水性分離，吸附於 DAX-8 者為 Hydrophobic acid，通過 DAX-8 吸附於 XAD-4 者為 Transphilic acid，通過 DAX-8、XAD-4 吸附於 IRA-958 者為 Hydrophilic charged compounds，通過所有管柱者為 Hydrophilic neutral compounds。薄膜則採用疏水性及親水性 PVDF 兩種，實驗結果發現上述四種不同部分對於通量衰減影響由大至小分別為：hydrophilic neutral compounds、hydrophobic acid、transphilic acids 及 hydrophilic charged compounds；但是在一般觀察中認為 aromaticity 越多通量衰減越嚴重，而 aromaticity 大多數存在於 hydrophobic acid 和 transphilic acids 中，於 hydrophilic neutral compounds 中並不多見，因此推論 hydrophilic neutral compounds 之積垢是由其他因素造成，需要進一步實驗探討其積垢機制。(Fan et al., 2001)

Lee *et al.* (2004) 以法國四條河流為原水分離親疏水性，並使用兩種不同親疏水性之 UF 及 MF 薄膜，於 Dead-end 方式下定壓進行實驗。研究指出無論在何種薄膜試驗中，親水性較高之原水所造成的通量衰減都較為嚴重，但作者並未針對此現象進一步說明原因。

2.4.2 分子量分佈對於薄膜之影響

在文獻中，分子量分離的方式包括使用 SEC (Size exclusion chromatography) 如膠體過濾層析法(Gel filtration chromatography, GFC) 及膠體滲透層析法 (Gel permeation chromatography, GPC)，以及 UF 薄膜過濾分離；其中 GFC 使用水相親水性填充管柱，適用於分離生物聚合物及黃酸、腐植酸等天然有機物，GPC 則常見於分離合成性聚合物之分子量，以上兩者與 UF 相比之下較容易受到 pH 值影響，在分子量分佈方面容易有高估的情況發生 (林氏, 1998)。

Lin *et al.* (2000) 利用腐植酸溶液為水樣，以 DAX-8 樹脂分離親疏水性，以 GFC 分離分子量大小，以 UF 薄膜 (PS) 過濾得到結果為無論是未分離或親、疏水性腐植酸，分子量越大者越容易造成通量衰減，實驗結果亦指出最容易造成通量衰減的分子量範圍介於 6.5 至 22.6 kDa 之間，作者認為原因在於小分子量者會直接通過薄膜孔洞，不會沈積在薄膜表面，因此不會造成通量衰減。

Carroll *et al.* (2000) 以 PP 材質之 MF 薄膜進行實驗，水樣為澳大利亞之河川水，並事先以 0.2 μm 濾膜過濾，在 600 分鐘過濾後滲出液之流量約為初始的 45 %，因此造成薄膜積垢者應該為溶解性小分子 NOM，此結論與上述 Lin *et al.* (2000) 之結果相反。

而 2001 年 Fan 等人指出分子量大於 30 kDa 之有機膠體為薄膜積垢的主因，堵塞機制為覆蓋薄膜孔洞影響滲流率；因此後續實驗利用 10 kDa 或 30 kDa 之薄膜先行過濾原水，有效改善後續薄膜處理時通量衰減的情形，作者建議在處理含高 NOM 之原水時先以較密實之薄膜前處理，以延長後續薄膜的處理效能。(Fan et al., 2001)

在 Howe 及 Clark (2002) 的研究中，選用天然原水並以不同孔徑之 UF 薄膜進行分子量分離，薄膜試驗採用不同材質及孔徑之薄膜進行；於分子量分離後經 0.2 μm PP 薄膜過濾，由結果得知分子量小於 3 kDa 者僅造成 15 % 之通量下降，但小於 100 kDa 者則可造成 40 % 的通量衰減，因此可以推論主要造成薄膜積垢之 NOM 分子量範圍介於 3 kDa 至 100 kDa 之間；而以玻璃纖維濾紙去除顆粒物質，100 kDa CA 薄膜分離分子量，再以 20 kDa PES 薄膜過濾的實驗中發現，超過 75 % 之積垢是由分子量小於 100 kDa 之有機物造成；綜合以上兩個實驗並經由分子量及粒徑換算公式可得知主要之積垢物質為粒徑介於 20 至 30 nm 間有機膠體，而非溶解性有機物質。(Howe and Clark, 2002)

2.4.3 金屬離子對於薄膜過濾天然有機物之影響

Yoon *et al.* (1998) 利用 NF 在定壓 10 bar 下，添加不同濃度鈣離子並改變 pH 值進行實驗；實驗結果顯示薄膜及腐植酸中的官能基會隨著 pH 值升高而逐漸解離，兩者所帶負電皆增加，因此腐植酸吸附於薄膜上之能力會隨 pH 值上升而減少；當添加鈣離子後，鈣離子會在腐植酸與薄膜之間形成架橋作用（如圖 2-5），當 pH 值升高會提供鈣離子更多鍵結位置，使得腐植酸吸附量隨著 pH 值上升而增加；因為以上隨 pH 值改變之靜電排斥力及架橋作用，因此 NF 薄膜過濾在有鈣離子存在的情況下會有一個最佳 pH 值，在此 pH 值下最不易有積垢現象發生。

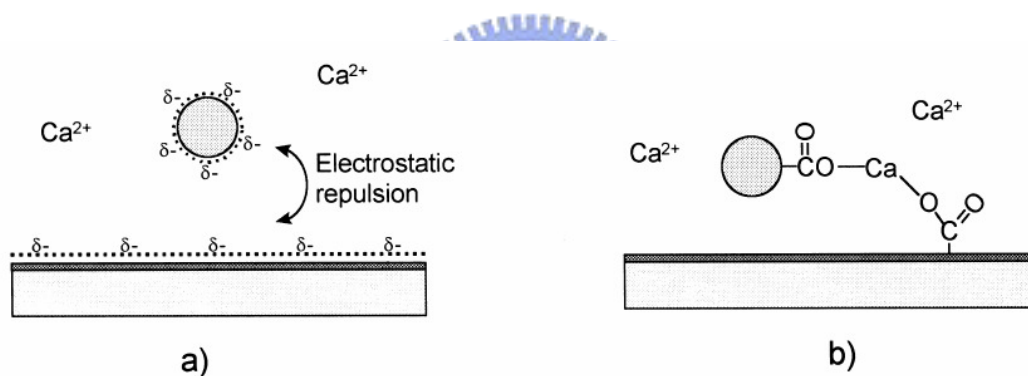


圖 2-5 腐植酸吸附機制 (a)凡德瓦爾力及靜電排斥力 (b)官能基與鈣離子之架橋作用(Yoon *et al.*, 1998)

1999 年 Yuan 和 Zydney 以 100 kDa 或 0.16 μm 的 PES 薄膜過濾腐植酸溶液，在實驗中添加 NaCl、CaCl₂ 及 MgCl₂ 三種不同金屬離子並固定離子強度，研究發現加入金屬離子濃度越高則通量衰減越驅嚴重；三種不同金屬離子以 CaCl₂ 造成的積垢最為嚴重，MgCl₂ 次之，以肉眼觀察薄膜表面亦發現添加 CaCl₂ 及 MgCl₂ 者會具有一層褐色沈積物，作者推論 CaCl₂ 及 MgCl₂ 兩者造成的積垢程度不同乃因為與腐

植酸的鍵結能力不同。以黃酸而言，與鈣離子鍵結後的穩定常數即高於與鎂離子鍵結者，因此估計腐植酸亦有相同情形。(Yuan and Zydney, 1999)

文獻中(Aoustin *et al.*, 2001)亦曾指出腐植酸溶液於中性或鹼性狀況下，當鈣離子濃度上升會使腐植酸分子間的靜電排斥力下降，腐植酸分子因此蜷曲成球狀結構，更容易通過薄膜孔洞，造成排除率下降；然而當鈣離子濃度上升至 4 mM 後，可能會與腐植酸產生混凝作用，聚集形成膠羽增加顆粒粒徑，使得排除率增加。

2002 年 Seidel 與 Elimelech 的研究則指出，在缺少二價金屬離子(如鈣離子)或濃度極低的情況下，只有高初始通量會造成 NOM 沈積於薄膜表面；然而當鈣離子濃度上升，NOM 分子之電價再次降低，即使在低初始通量下仍然會有積垢現象發生；此外，因為 NOM 與鈣離子間的架橋作用，會使得積垢層更為密實。另一方面值得注意的是，在高初始通量及低掃流速度時，薄膜表面之 NOM 及鈣離子濃度會因為濃度極化現象上升，間接促進 Ca-NOM 錯合物的生成，使得積垢現象更為嚴重。(Seidel and Elimelech, 2002)

Li and Elimelech (2004) 利用不同之 NF 薄膜進行實驗，並分別於 NOM 溶液中加入氯化鈣 (CaCl_2) 及氯化鎂 (MgCl_2)，利用氯化鈉調整至相同的離子濃度，探討二價離子對於薄膜積垢之影響；研究中提出於 300 分鐘的過濾實驗後，添加鈉離子與鎂離子所造成的通量衰減相當，約在 11 至 16 % 之間，而添加鈣離子者在 258 分鐘的過濾時間即達到 46 % 的通量衰減，原因在於當鈣離子與腐植酸行架橋作用，利用電性中和的方式降低腐植酸與薄膜間的靜電排斥力，因此腐植酸會形成蜷曲的小結構物且容易沈積在薄膜表面，造成緊密的積垢層降低通量及處理效果。

2.5 薄膜積垢物測定方法

隨著科技的日新月異，現行的薄膜阻塞偵測方式極多，常見的薄膜表面分析技術包括：掃瞄式電子顯微鏡 (Scanning Electronic Microscopy, SEM)、原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) 以及化學分析電子儀 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) 等；在積垢物鑑定方面常利用傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)、LC-OCD (Liquid Chromatography-Organic Carbon Detection) 等。

SEM 乃利用高速電子束打擊試片，將產生之訊號收集進行成像或是分析。電腦可將表面掃描所產生的各式訊號轉換成陰極射線管中對應的影像，標本表面高點於螢幕上呈現白色，低點呈深色；如果表面上的點傾斜方向朝向偵測器看起來稍亮，遠離偵測器看起來較為灰暗。此外，掃瞄式電子顯微鏡所使用之試片製備十分簡單，部分更可以不經製作直接觀察，在薄膜阻塞之偵測上，可以保持薄膜表面積垢物的原始狀態，得到最為接近真實的結果。另一方面，現今之 SEM 不僅可以觀察試片的外貌型態，亦可再經由其他儀器輔助得知化學成分、晶體缺陷等訊息 (Vickerman, 2005)；Lee *et al.* (2004) 利用 SEM 觀察過濾後之薄膜，由 SEM 結果發現小分子會附著於孔壁上使得薄膜孔洞縮小，而大分子則會直接覆蓋在薄膜表面直接阻塞孔洞。

AFM 利用特製的微小探針偵測與樣品表面之間的交互作用，如穿隧電流、原子力、磁力、近場電磁波等，而後使用具有三軸位移的壓電陶瓷掃描器，使探針在樣品表面做左右前後掃描，並利用此掃描器的垂直微調能力及迴饋電路，讓探針與樣品間的交互作用在掃描過程中維持固定，兩者距離在數至數百 Å (10^{-10} m) 之間，只要記錄掃描面上每點的垂直微調距離，我們便能得到樣品表面的等交互作用圖

像，這些資料便可用來推導出樣品表面特性 (Vickerman, 2005)。文獻中 (Lee *et al.*, 2004) 利用 AFM 觀察薄膜表面粗糙度，由結果可以發現不同薄膜材質之粗糙度會具有差異，以實驗中四組薄膜 (YM100、PES、GSWP、GVHP) 比較得知 PES 材質表面最為光滑，積垢物較不易沈積於表面，因此阻塞現象最不顯著。

ESCA 利用 X 光光束照射物體固態表面以游離發射光電子 (photoelectron)，接著量測光電子的動能，並從而推算該光電子的束縛能 (binding energy)，用以研判發射光電子之原子的元素種類及其化學態。由於各元素有不同的特定電子束縛能，Ephoton 亦將因元素種類的變化而不同，所以檢測光電子的動能可以分析鑑定試品或分析區域的元素種類。利用此一方法可以偵測薄膜的積垢物質，做一定性的動作，藉此可以瞭解薄膜上的積垢物質，對於後續清洗的藥劑選擇或是積垢預防都會有相當之幫助。(Vickerman, 2005)

FTIR 以紅外光入射樣品，樣品受紅外光照射後會有能階上的改變，所產生之光電流經過傅立葉轉換之運算而形成樣品之紅外光吸收頻譜，藉以得知樣品對紅外線之反應及其光電與生物特性；FTIR 具有以下優點：(1) 可長期且連續量測，(2) 可同時監測多種化合物，(3) 偵測極限可至 ppb 等級，(4) 即時監測污染濃度隨時間變化之趨勢，(5) 非破壞性量測，因為上述優點，因此 FTIR 常被用於微量有機物偵測；在薄膜積垢物分析方面，曾有學者 (Ruohomaki *et al.*, 1998) 用於測定薄膜浸泡於腐植酸溶液後有機物變化，由圖譜可以發現薄膜表面官能基會與腐植酸作用，而薄膜確實會吸附腐植酸。2004年 Kimura 等人利用化學清洗鑑定可逆及不可逆積垢，其中利用 FTIR 分析不同化學洗劑清洗所得之有機物，以 NaOH 清洗薄膜最為有效，主要造成不可逆積垢之有機物質屬 “polysaccharide-like” (Kimura *et al.*, 2004)。

LC-OCD 乃利用管柱層析分離分子大小，大分子會先被洗滌出管柱，小分子則因為擴散較慢所需時間較久，已分離之有機物經 UV254 及 DOC 分析；分子大小不同流洗時間不同，偵測儀所測定到之時間會有不同，因此可利用圖譜比對推估為何種有機物，LC-OCD 圖譜如圖 2-6 所示。(Jacquemet *et al.*, 2004)

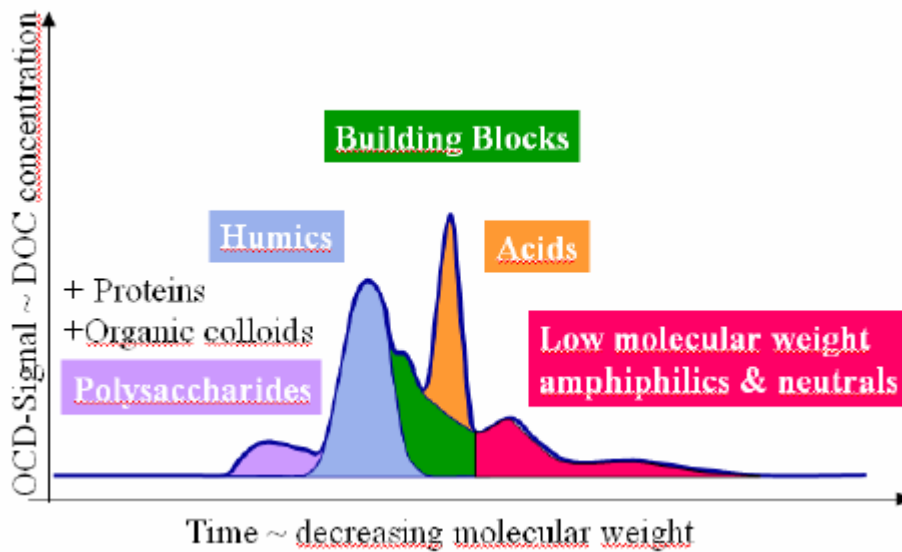


圖2-6 水體有機物圖譜(Huber and Frimmel, 1991)

Jacquemet *et al.* (2004) 利用 LC-OCD 鑑定經生物薄膜反應器 (Membrane Bioreactor, MBR) 過濾前後之水樣，比較兩者所得圖譜得知多醣類 (Polysaccharide) 濃度在過濾後有明顯下降之趨勢，推論在 MBR 中主要積垢物質應為多醣類。

此外，學者 (Batsch *et al.*, 2004) 亦利用不同化學清洗方式將 MBR 薄膜上之積垢物移除，將移除之積垢物以 LC-OCD 進行分析，結果顯示清水幾乎無法移除任何積垢物質， H_2SO_4 可移除多數高分子量有機物，並溶解低分子量腐植質如黃酸；NaOH 則可移除大部分有機物質，包括多醣類、腐植質及低分子量有機酸，最有趣的是 NaOH 亦可移除部分無機膠體。由以上文獻可知，LC-OCD 確可用於有機物分析，並可達到有效鑑定，但於定量方面仍待進一步發展。



2.6 薄膜清洗方式

薄膜清洗包括反沖洗及化學清洗；反沖洗可以去除可逆積垢，當薄膜操作時壓力上升或是滲透率下降至一程度，即開始進行反沖洗使通量回升，如果反沖洗已經無法回復通量則進行化學清洗；化學清洗常用之化學藥劑包括鹼劑、酸劑、界面活性劑、金屬螯合劑及觸媒，化學洗劑之效果會受到許多因素影響，如溫度、pH 值、清洗藥劑濃度、接觸時間及操作環境（掃流速度及壓力）。針對不同積垢物質使用之藥劑不同，無機性積垢物如鐵、錳氧化物可利用濃度 0.3 % 之檸檬酸清洗，有機性積垢物如腐植酸則使用 pH 值介於 10 至 12 之 NaOH 清洗，生物性積垢物則以濃度 1000 至 2000 mg/L 之 NaOCl 清洗。而清洗方式多為浸泡或直接過濾，清洗時間則依積垢狀況作調整。

Li and Elimelech (2004) 以 DI 水、鹼劑 (NaOH)、金屬螯合劑 (EDTA) 及界面活性劑 (SDS) 清洗過濾腐植酸後 (添加 1 mM CaCl_2) 之薄膜，清洗方式以兩批次 250 mL 之清洗液過濾，每批次後再以 DI 水洗去多餘藥劑，並測量清洗後滲透通量以利比較清洗效果。結果顯示以 DI 水及 NaOH 清洗並無法有效去除鈣離子造成之通量下降，鹼洗效果不佳的原因可能是由於鈣離子於薄膜與腐植酸間形成強烈鍵結，無法經由 NaOH 作用去除。EDTA 及 SDS 清洗可以完全移除薄膜上沈積之腐植酸，清洗後之薄膜通量甚至較原先未使用的薄膜為高，可能在於極少量之 EDTA、SDS 及腐植酸殘留於薄膜上，造成薄膜帶些微親水性，進而提高薄膜滲透性。EDTA 去除薄膜積垢物的機制在於鈣離子與 EDTA 的鍵結能力比鈣離子與腐植酸強，因此會發生離子交換 (ligand exchange)，如圖 2-7 所示。

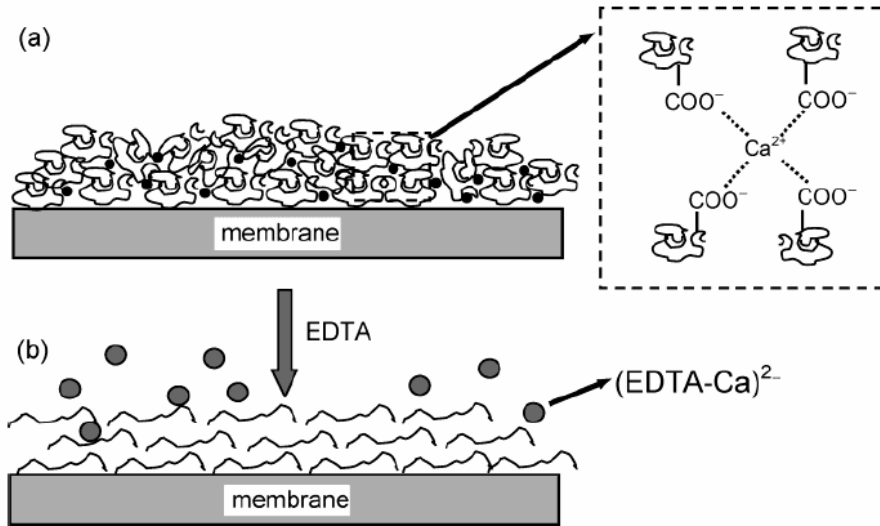


圖2-7 EDTA 去除薄膜有機積垢之機制 (a) 鈣離子存在下之積垢
(b) 加入EDTA後之鬆散結構層 (Li and Elimelech, 2004)

SDS 同時具有親水性端及疏水性端，疏水性端會吸附腐植酸分子，降低腐植酸之疏水性並鬆解腐植酸蜷曲的結構 (如圖 2-8)；低 SDS 濃度下疏水性作用力不夠不足以破壞鈣離子與腐植酸間的鍵結，SDS濃度增高會提高親水性端的作用力，有效打斷鈣離子的鍵結使通量回復，當 SDS 濃度超過 8.36 mM 會形成膠體粒子，當膠體粒子擴散至積垢層中會解離吸附至腐植酸上，此時會有足夠的作用力去除鈣離子與腐植酸間的鍵結，使腐植酸分子釋放至水溶液中，並保持腐植酸分子不會再次沈積至薄膜表面。

由上述實驗可知，在含有鈣離子之腐植酸溶液中使用 EDTA 及 SDS 方可達到有效清洗，如為一般有機物積垢可以使用鹼劑清洗即可。

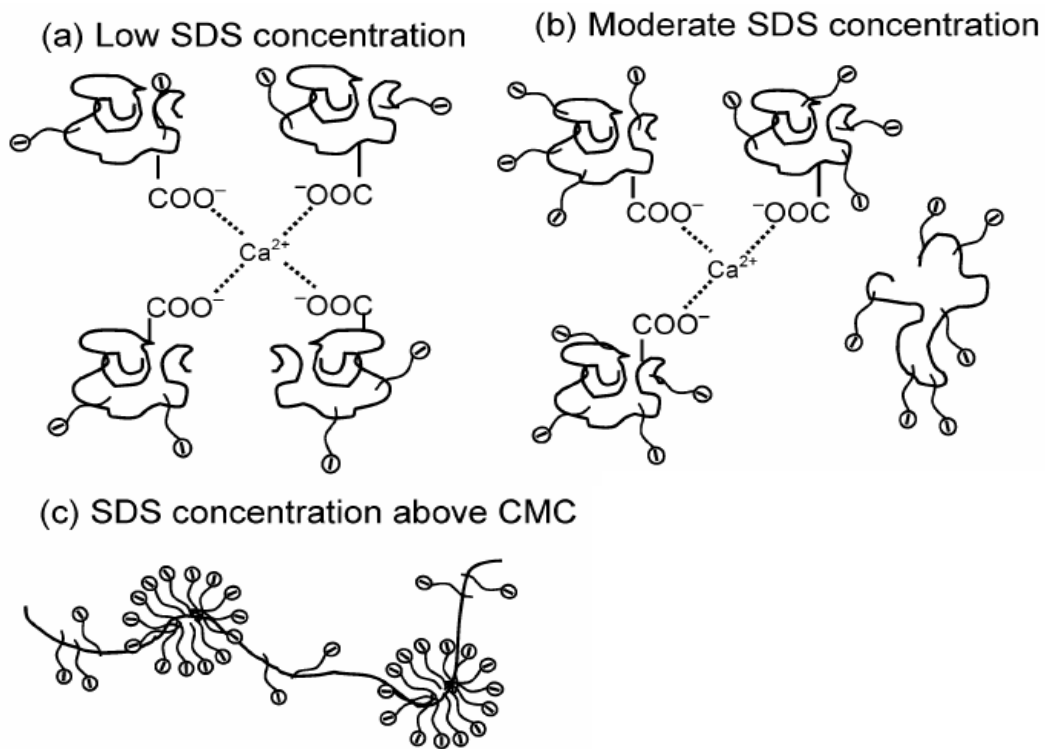


圖2-8 SDS 溶解腐植酸之機制 (a) 低SDS濃度 (b) 中等SDS濃度
(c) 超過CMC之SDS濃度 (Li and Elimelech, 2004)





第三章 實驗材料、設備及方法

3.1 實驗方法

本研究為利用薄膜過濾程序去除天然有機物，探討不同有機物特性對於薄膜通量衰減之影響，並針對金屬離子存在情況下，不同組成或特性之有機物於薄膜過濾程序中之變化。因此將研究中之工作項目區分為以下數點：

1. 以腐植酸 (Aldrich, Germany) 模擬天然有機物，改變人工配置腐植酸溶液 pH 值，添加相同離子強度但不同價數之陽離子，觀察不同價數陽離子對於有機物於薄膜過濾時之影響，並探討是否改變有機物之結構。
2. 以腐植酸模擬天然有機物，以薄膜分離出不同分子量之有機物，而後加入不同價數之陽離子，用以瞭解不同特性有機物與陽離子作用後對於薄膜過濾表現之影響。
3. 採取明德水庫之天然原水，RO 濃縮後以樹脂分離親水性、疏水性兩部分，而後添加不同價數之陽離子，以探討有機物特性與陽離子於薄膜通量衰減變化之作用。
4. 除探討薄膜通量及各項水質參數如總有機碳、紫外光吸收度及離子濃度外，並利用 SEM 觀察薄膜表面，以瞭解薄膜表面的積垢情形。
5. 利用接觸角測量判定薄膜親疏水性，藉以瞭解過濾前後薄膜特性之改變。
6. 利用 FTIR 技術分析進流水、出流水及薄膜上之積垢物，藉此瞭解薄膜去除之有機物。

為瞭解以上四點工作項目，研究中採用不迴流之操作方式，避免有機物再濃縮造成干擾，並利用樹脂及薄膜等分離方式區分相異特性之有機物，以利探討各式有機物與金屬離子間之交互作用以及在過濾行為中的變化。研究流程設計如圖 3-1。

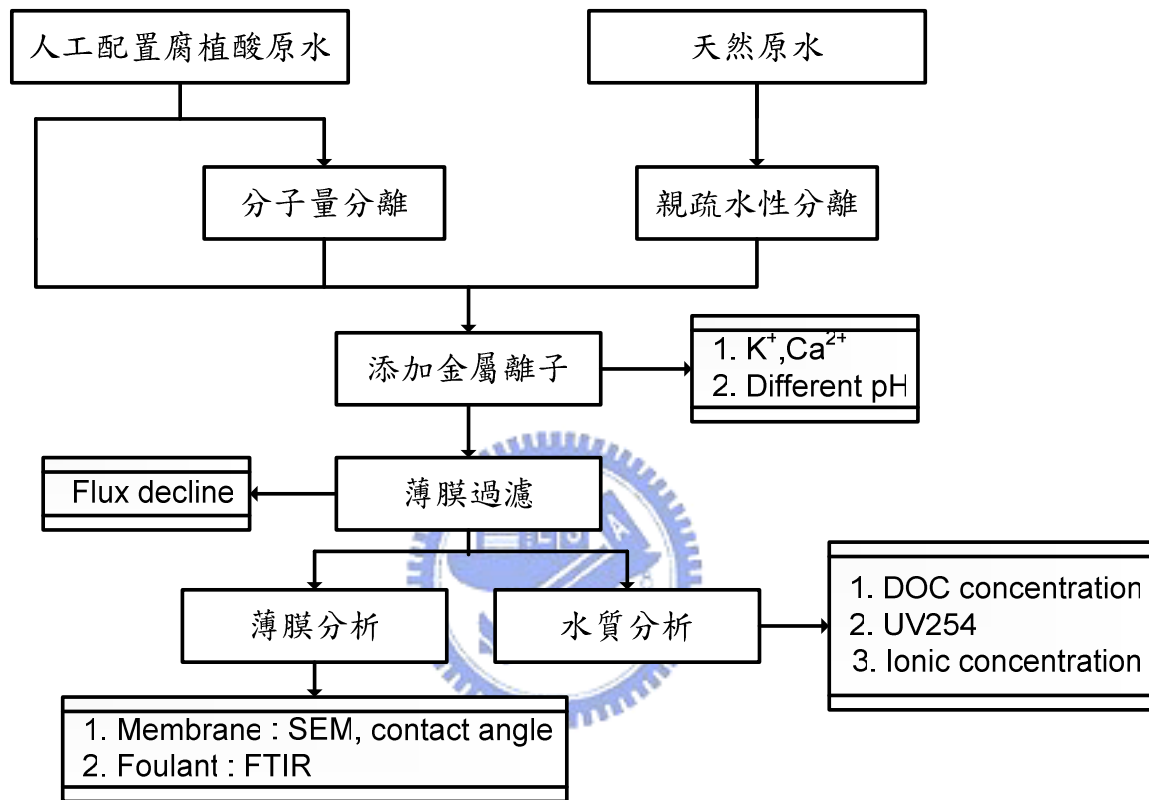


圖 3-1 實驗流程

3.2 腐植酸純化

3.2.1 腐植酸純化步驟

文獻中腐植酸配製方法眾多，本實驗採用 Hong and Elimelech (1997) 提出之腐植酸純化方法並經適當修改，純化步驟如下：

1. 取適量腐植酸粉末溶於 pH 值為 1 的鹽酸溶液中，持續攪拌直到腐植酸粉末完全溶解，此步驟是為使黃酸完全溶解至 DI 水中。
2. 將腐植酸溶液分裝至離心管中，以 4000 rpm 離心 10 分鐘，丟棄上澄液取沈澱物使用。
3. 將沈澱物溶解至 pH 值為 1 的鹽酸溶液中，持續攪拌至完全溶解，重複步驟 2。
4. 重複步驟 3 五次以去除黃酸、鐵離子及灰份等干擾物質。
5. 將清洗所得之沈澱物溶於 DI 水中，以 NaOH 調整 pH 值至 12 使腐植酸完全溶解。
6. 以鹽酸調整腐植酸溶液 pH 值至 7，並以 0.45 μm 濾膜過濾，所得腐植酸溶液即為人工配製腐植酸原水。
7. 人工配置腐植酸原水於使用前測定 TOC 值，並稀釋調整至實驗所需之 TOC 濃度，平常則儲存於棕色血清瓶，放置於 4°C 冰箱中備用。

3.2.2 腐植酸純化設備及藥品

腐植酸純化中所需實驗設備及藥品如下所示：

1. 離心機：HERMLE Z320，USA
2. pH Meter：WTW pH-Electrode SenTix 81，Germany
主機：WTW inoLab II，Germany
3. 0.45 μm 濾膜：Advantec MFS，Mixed Cellulose Easter
Membrane Filter，0.45 μm ，USA
4. 商用腐植酸：Aldrich，Germany
5. HCl：島久藥品株式會社，Japan
6. NaOH：Panreac，E.U.



3.3 有機物質親、疏水性分離

3.3.1 樹脂分離實驗

以 DAX-8 及 XAD-4 兩種樹脂吸附方法進行有機物親、疏水性之分離，樹脂為網狀構造，對於親水性及疏水性有機物的吸附能力不同，因此可以分離特定有機物，並以沖提液沖洗取得吸附之物質。

樹脂的前處理方式如下：

1. 取適量樹脂置於燒杯中，加入甲醇直到覆蓋樹脂，並以攪拌器緩和攪拌 15 分鐘使其混合均勻。
2. 倒去甲醇並改以去離子水浸泡攪拌，重複此步驟直到潤濕液 DOC 濃度小於 0.2 mg/L，即可填充至管柱使用。

將樹脂填充至管柱後，加入去離子水至淹過樹脂頂端，並連接蠕動幫浦以定速抽取水樣；在抽取水樣前，先抽取去離子水洗滌樹脂，確保樹脂未吸附甲醇。此外，水樣需先以 0.45 μm 濾膜過濾去除大顆粒，避免阻塞樹脂降低分離效果；並將水樣酸化至 pH 為 2 左右備用。

1. 親水性水樣：酸化後之水樣通過 DAX-8 及 XAD-4 兩種樹脂而未被吸附者。
2. 疏水性水樣：吸附於 DAX-8 上之有機物，需以 pH13 左右之氫氧化鈉沖洗，所得即為疏水性有機物。
3. 調整收集之水樣至實驗所需之 pH 值及濃度。完整之樹脂分離流程如圖 3-2 所示。

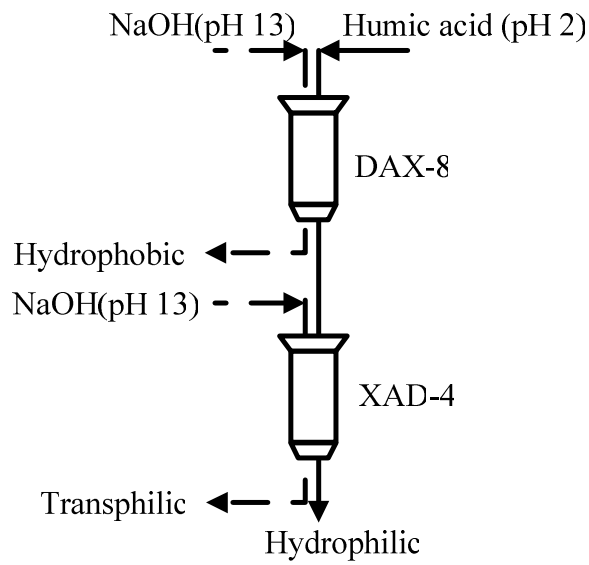


圖 3-2 腐植酸親疏水性分離設備

3.3.2 樹脂分離實驗設備及藥品

樹脂分離採用之設備及藥品詳列如下：

1. 蠕動幫浦：MasterFlex model 7518-10
2. 疏水性樹脂：Supelite™ DAX-8，SUPELCO，USA
3. 親水性樹脂：Amberlite XAD-4，ACROS，USA

3.4 有機物質分子量分離

3.4.1 分子量分離實驗

實驗中利用 UF 模組，選用不同孔徑大小之薄膜進行分子量分離，此實驗中選用 MWCO 分別為 50 kDa 及 10 kDa，材質為 Polyethersulphone 之匣式薄膜。

匣式薄膜前處理：使用前先需以 DI 水過濾 10-20 分鐘，以去除薄膜表面附著之有機物。

薄膜過濾：將人工配置腐植酸原水或天然原水裝入模組之燒杯中，開啟模組調整轉速及壓力，模組即開始進行過濾，如以 50 kDa 薄膜過濾可得分子量小於 50 kDa 之滲出液，濃縮液分子量大於 50 kDa；將滲出液再通過 10 kDa 之薄膜則可得到兩股水樣，一股分子量小於 10 kDa，另一組水樣分子量會介於 10 kDa 至 50 kDa 之間。

薄膜清洗：利用 0.1 N 之 NaOH 過濾 20 分鐘，去除薄膜表面積垢物質，再用 DI 水清洗薄膜表面殘留之 NaOH，並確保薄膜已回復通量，如通量尚未回復則再以 NaOH 清洗，最後再以 0.1 N NaOH 沖洗至薄膜充滿清洗液，此時即可取下薄膜拴上進出口端蓋子，放至 4 °C 冰箱冷藏避免細菌滋生。

3.4.2 分子量分離實驗設備

分子量分析實驗設備包括 Millipore 之分子篩及薄膜，詳細資料如下：

1. 薄膜模組：Millipore Labscale TFF System，USA (圖 3-3)
2. 薄膜：Millipore，Pellicon XL Filter，Polyethersulphone Membrane，USA

MWCO：10 kDa, 50 kDa

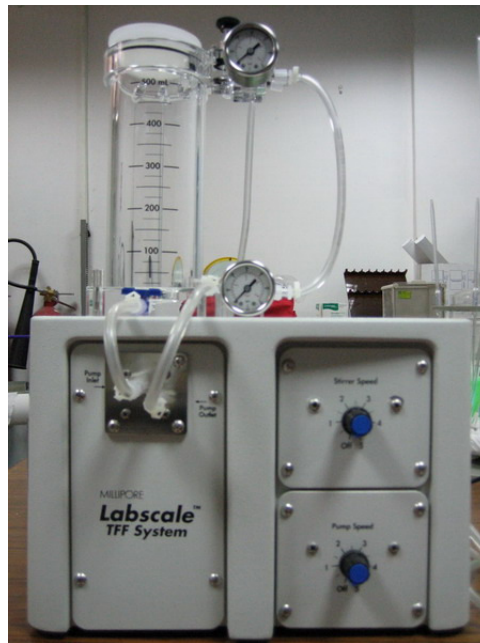


圖 3-3 分子量分離設備

3.5 薄膜操作實驗

3.5.1 薄膜操作狀況

薄膜前處理：先以甲醇浸泡 2 小時，去除薄膜製作過程中殘留於薄膜表面之化學物質；以 DI 水沖洗薄膜去除殘留之甲醇，並浸泡於 DI 水中兩小時，而後取出進行清水通量之測量。

薄膜過濾：薄膜試驗採用定壓力操作，清水通量及水樣過濾皆將壓力固定在 0.3 Bar，過濾時間為 60 分鐘。於此採用之 0.3 bar 低於一般 UF 薄膜適用之 0.5 至 2.1 bar，原因在於本實驗為不迴流方式，提高壓力會造成用水量過高，此外此實驗為積垢實驗，因此僅降低壓力以調整水量符合實驗需求。

水樣部分固定 DOC 濃度約於 5 mg/L，滲流液及濃縮液不迴流至進流端，保持進入薄膜管線之濃度不會有濃縮現象。水樣在進入薄膜系統前，先調整 pH 值並加入金屬離子 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+})，攪拌 10 分鐘使其完全混合均勻，而後即可進行薄膜過濾，實驗流程如圖 3-4 所示。

3.5.2 薄膜實驗設備

在薄膜過濾實驗中所使用之藥品及設備如下所示：

1. 薄膜模組：GE Osmonics SEPA CFII，USA (圖 3-5)
2. UF 薄膜：GE Osmonics，Sepa CF PVDF UF JW Membrane (Part Number：1155579)，30 kDa，USA
3. 甲醇：Merck，Germany
4. KNO_3 ，1 M：溶解 101 g 硝酸鉀至 1 L 之 DI 水中。Riedel-de Haën，分析級，Germany
5. $NaNO_3$ ，1 M：溶解 85 g 硝酸鈉至 1 L 之 DI 水中。J.T.Baker，分析級，USA

6. NaCl, 1 M: 溶解 58.5 g 氯化鈉至 1 L 之 DI 水中。J.T.Baker, 分析級, USA
7. CaCl₂, 1 M: 溶解 111 g 氯化鈣至 1 L 之 DI 水中。Panreac Quimica SA, E.U.

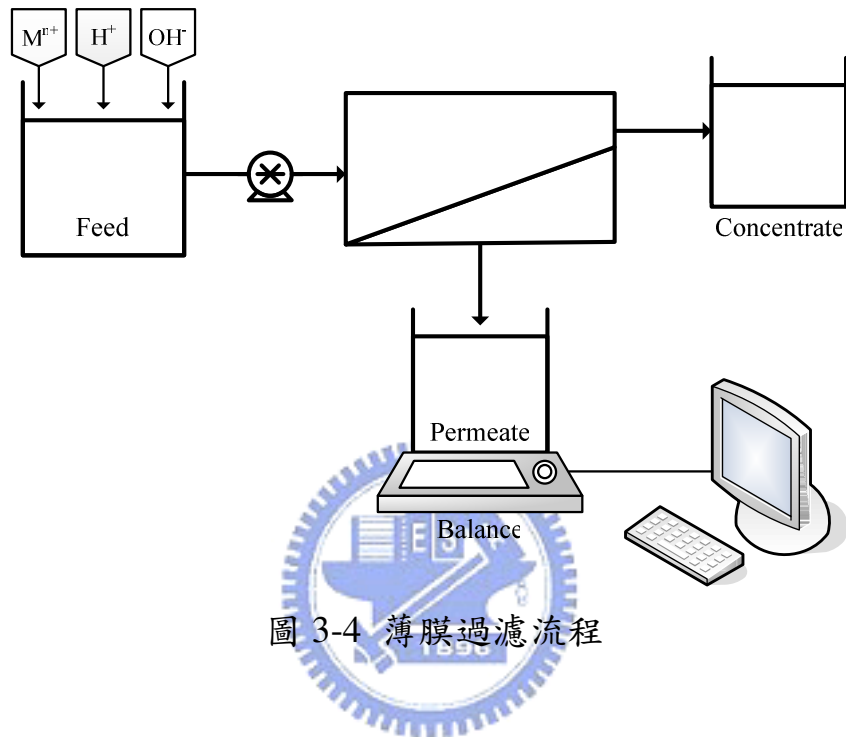


圖 3-4 薄膜過濾流程

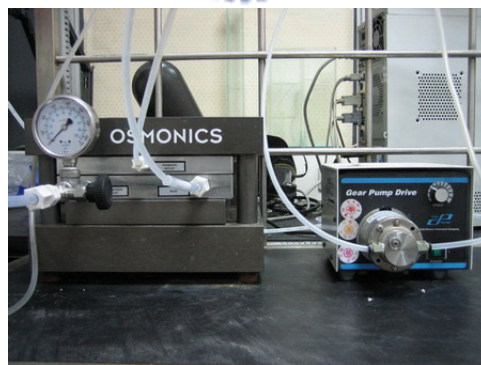


圖 3-5 薄膜模組設備

3.6 分析方法

3.6.1 溶解性有機碳濃度

本實驗使用溶解性有機碳濃度作為水體中有機物濃度之指標，因實驗中有機物濃度高低差異較大，因此採用兩台 TOC 分析儀，分別為 Shimadzu TOC 5000 (Japan) 及 SIEVERS TOC M800 (USA)。以 Shimadzu TOC 5000 (Japan) 總有機碳分析儀進行分析，樣品需先經過酸化 ($\text{pH} < 2$) 及氣提 (曝氣 15 分鐘)，再以強酸在高溫下將水樣中之有機物快速氧化形成二氧化碳，利用紅外線偵測產生之二氧化碳量，此二氧化碳形式之含碳量即為水樣中之有機碳含量。SIEVERS TOC M800 利用氧化劑及酸劑將有機物氧化成為二氧化碳，再以 SIEVERS 公司自行發展之技術 Membrane Conductometric Detection (Selective Conductometric) 偵測二氧化碳含量，此偵測方法可以阻絕離子之干擾，提高分析的準確度。

Shimadzu TOC 5000 (Japan) 分析步驟如下：

1. 水樣先以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾，去除顆粒性物質避免阻塞管線。
2. 加入 HCl 直到 pH 值小於 2 (應避免加入過多 HCl 導致樣品稀釋，低估有機物含量)。
3. 以氮氣曝氣 15 分鐘，再以合成空氣曝氣 1 分鐘，去除干擾物質。
4. 調整 TOC 分析儀之操作條件。
5. 在符合儀器線性範圍 (0-10 mg/L) 內進行分析。
6. 如果樣品無法在當日分析完畢，則應儲存於 4°C 的冰箱中，並於七日內分析完畢。

SIEVERS TOC M800 分析方法如下：

1. 將酸劑及氧化劑裝至 TOC 分析儀中。
2. 水樣先以 0.45 μm 濾紙過濾，去除顆粒性物質避免阻塞管線。
3. 依照水樣濃度高低調整酸劑及氧化劑流量。
4. 將水樣裝入棕色 TOC 瓶中，即可開始進行分析。

3.6.2 紫外光吸收度

UV254 為水中有機物於波長 254 nm 時之吸光度，一般用來表示有機物雙鍵的多寡。主要干擾物質為膠體顆粒、非目標物質之有機物及可吸收此波長之無機物質，故在分析水樣之前需經由前處理去除水中干擾物質。本實驗中使用分光光度計 (HITACHI U3010 Spectrophotometer) 測量水樣之 UV254 值。

分析步驟如下：

1. 水樣先以 0.45 μm 濾紙過濾，利用 HCl 或 NaOH 調整水樣 pH 值至 4 到 10 之間。
2. 調整分光光度計波長至 254 nm，以 DI 水校正零點。
3. 已校正過之分光光度計即可用於分析水樣。



3.6.3 鈣離子濃度

本實驗鈣離子濃度偵測乃使用鈣電極，輔以 WTW inoLab2 之儀器進行測量，分析前需先以鈣離子標準溶液進行校正，校正所得最佳電壓值為 58 mV。校正完成後將鈣離子電極置入水樣中，控制模式設定在離子選擇電極狀態下，螢幕顯示之值即為鈣離子濃度。為去除其他離子干擾，可在 100 mL 標準溶液或樣品中添加 2 mL ISA (Ionic Strength Adjuster, 4 M KCl)。

鈣離子選擇電極：ISE4015-D02，今日儀器股份有限公司

鈣離子標準溶液：Panreac，E.U.





第四章 結果與討論

4.1 陽離子對薄膜過濾腐植酸之影響

4.1.1 腐植酸水樣之過濾試驗

本研究使用腐植酸模擬天然有機物，於固定 DOC 濃度(約 5 mg/L)、不同 pH 值之情況下，添加不同價數之陽離子進行薄膜過濾試驗，觀察薄膜通量衰減情況及 DOC 去除效果。

隨著 pH 值逐漸升高通量衰減的趨勢漸為緩和，如圖 4-1 所示。實驗結果與 Braghetta 等人於1998年之實驗結果相近，後者以腐植酸實驗顯示在 pH 值為 4 時會出現最嚴重的通量衰減，當 pH 值提升到 10 並經 42 小時過濾仍不會有明顯通量衰減情況產生，推論此現象是由於腐植酸分子在不同 pH 值下與薄膜間的交互作用與型態有關 (Braghetta et al., 1998)。在利用薄膜過濾腐植酸時疏水性作用力與靜電排斥力為影響積垢的主要因素，低 pH 值時腐植酸與薄膜間容易有電性中和的作用發生，造成薄膜的滲透量降低並致使腐植酸累積在薄膜表面，而在高 pH 狀況下腐植酸帶負電荷量漸趨顯著，致使腐植酸分子與薄膜間產生靜電排斥力，因此不易聚積在薄膜表面，進而降低通量下降之趨勢；此外低 pH 值的情況下，分子與分子間的排斥力減少而且負電荷減少，致使腐植酸疏水性增加提高積垢的可能性，反之當 pH 值提升將降低疏水性作用力 (Yuan and Zydney, 1999)。

另一方面，在沒有離子強度存在的情況下，腐植酸分子主要呈現線性結構，因而即使大量聚集在薄膜表面仍可讓水分子通過，所以通量衰減的趨勢大致上而言較為輕微。(Hong and Elimelech, 1997)

將此通量衰減現象與 DOC 去除率作一相互比較，可以發現通量衰減明顯者 DOC 去除率也會隨之提高，原因在於腐植酸分子被攔截在薄膜表面，形成積垢層 (Fouling layer) 造成滲透率的下降，然而積垢層也會在薄膜表面造成濾餅過濾的效果，因此DOC 去除效果將達到一定程度之提升 (圖 4-2)。

$$\text{DOC 去除率計算公式：DOC rejection} = 1 - \frac{\text{DOC(permeate)}}{\text{DOC(concentrate)}}$$



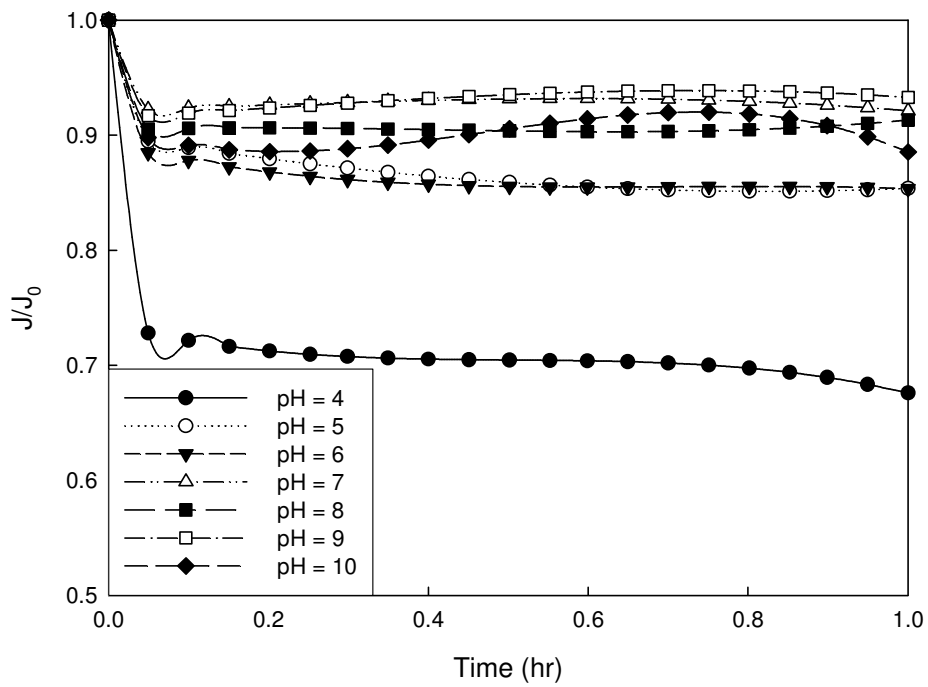


圖4-1 pH值對薄膜過濾腐植酸溶液之影響(DOC ≃ 5 mg/L)

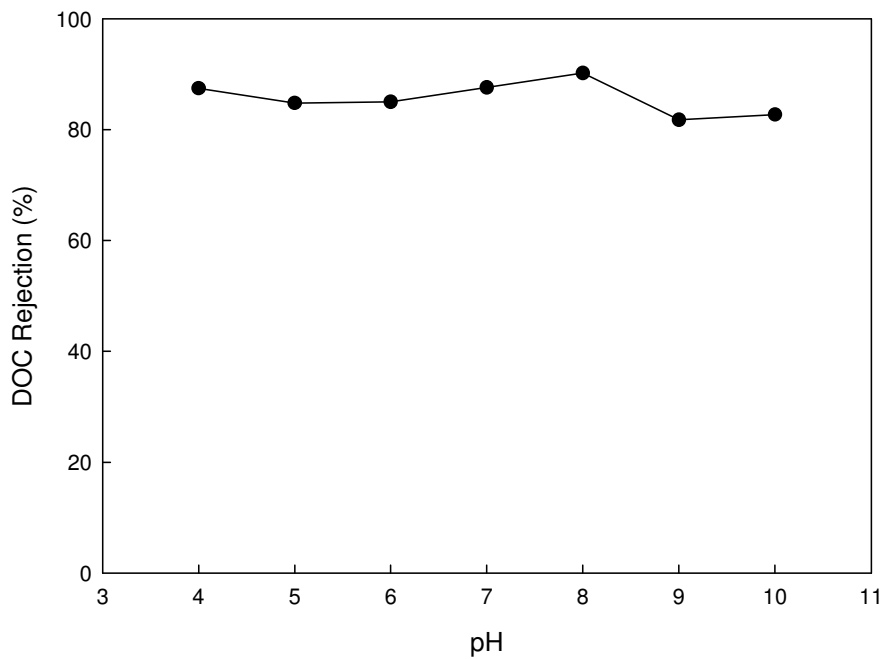


圖4-2 不同pH值下DOC去除效果 (DOC ≃ 5 mg/L)

添加不同價數陽離子部分，於各 pH 值下皆添加相同濃度之鉀離子 ($[K^+]=2\times 10^{-2}$ M)，此濃度經換算之後約等於天然水體中之離子強度，藉此模擬天然水體的狀態。

於通量衰減部分，實驗結果如同未添加陽離子之腐植酸溶液，通量衰減程度會隨 pH 值上升而下降，如圖 4-3 所示；原因同未添加陽離子者，與各 pH 值下腐植酸分子的形態及與薄膜間的交互作用力有關。

將未添加陽離子之 DOC 去除率 (圖 4-2) 與添加鉀離子之 DOC 去除率 (圖 4-4) 相比，可以發現添加鉀離子之腐植酸過濾後 DOC 去除率有明顯之下降情況。文獻中^(Li and Elimelech, 2004)指出增加離子強度會驅使腐植酸分子由線性結構蜷曲成球狀結構，在薄膜過濾時可能會因而不易被薄膜攔截，造成去除率降低；Jucker and Clark (1994) 研究結果指出離子強度較高時腐植酸之電雙層受到擠壓由 9 nm 降至 3 nm，證實離子強度提高確實會使腐植酸分子結構趨於緊密，導致可能較容易通過薄膜。此外添加離子強度會增加腐植酸分子與薄膜之間的疏水性作用力，疏水性作用力大於腐植酸分子與薄膜間之靜電排斥力，驅使腐植酸分子更容易靠近薄膜，但因為球狀結構之腐植酸無法被薄膜有效攔截，因此 DOC 之去除效率並不佳。

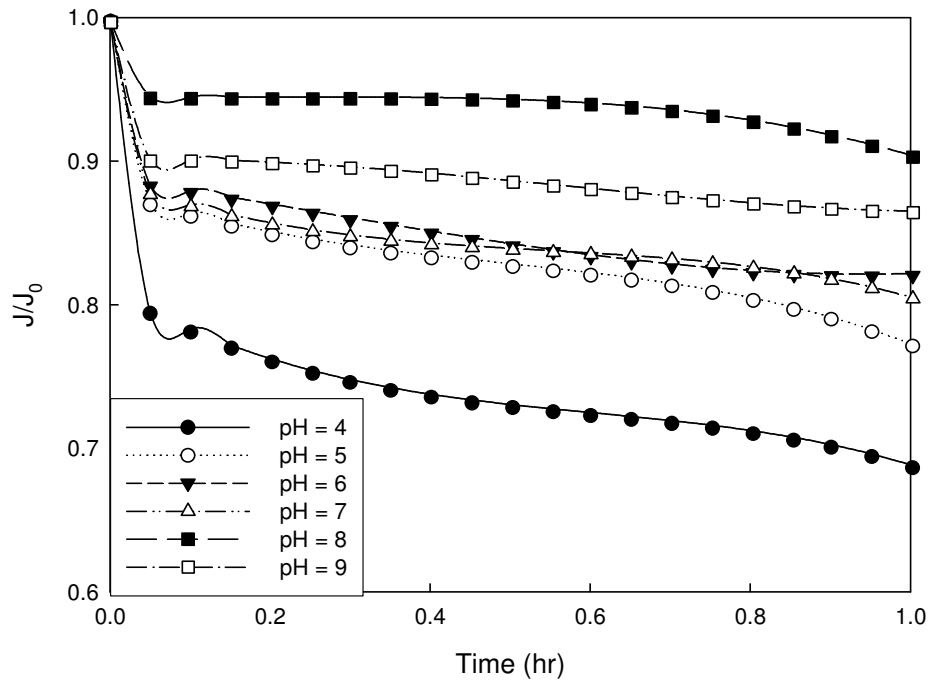


圖4-3 不同pH值下添加鉀離子對薄膜過濾腐植酸溶液之影響
(DOC \doteq 5 mg/L, $[K^+] = 2 \times 10^{-2}$ M)

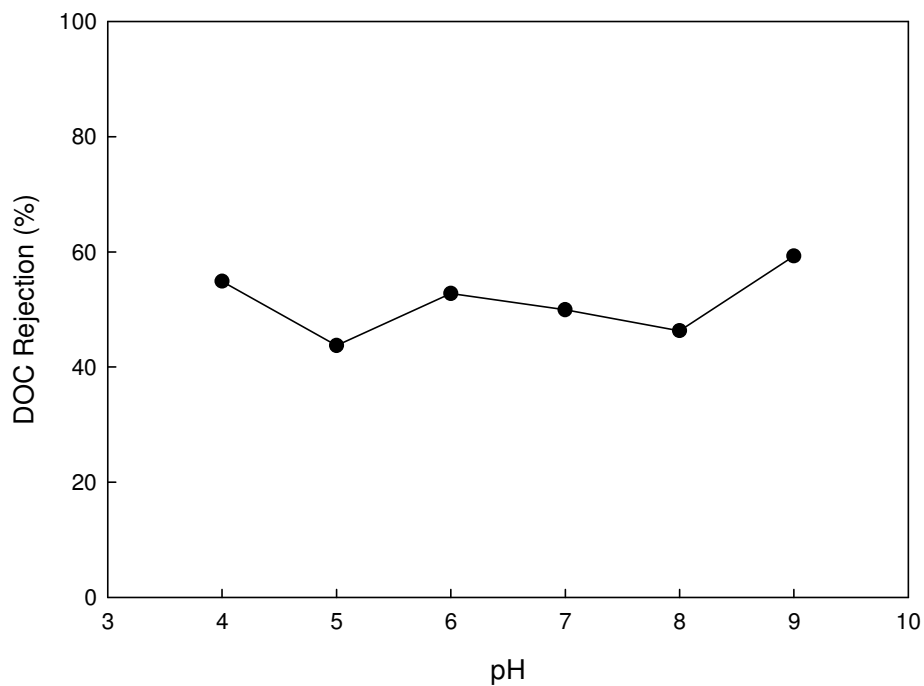


圖4-4 不同 pH 值下添加鉀離子之腐植酸過濾後 DOC 去除效果
(DOC \doteq 5 mg/L, $[K^+] = 2 \times 10^{-2}$ M)

改變人工配置腐植酸溶液 pH 值並添加等濃度鈣離子之實驗中 ($[Ca^{2+}] = 3.33 \times 10^{-3} M$)，由圖 4-5 及圖 4-6 可以發現，薄膜通量下降情況隨著 pH 增加而漸趨緩和，DOC 移除率則大致隨 pH 值上升而下降，推論其原因可能是低 pH 值、鈣離子存在時，腐植酸分子所帶負電荷較少，當鈣離子與其錯和鍵結後仍帶有部分正電荷，通過薄膜時可能會進一步形成與薄膜電性中和作用，使架橋作用更為顯著進而形成較為厚實的積垢層，故其通量衰減程度可達 80%，DOC 移除率亦可達 80% 左右。反之，當 pH 值上升腐植酸分子解離出更多官能基與鈣離子鍵結，本身即行電性中和作用降低與薄膜間的排斥力，再加上鈣離子壓縮腐植酸分子成球狀，可能使腐植酸分子容易通過薄膜孔洞，因此通量衰減不如低 pH 值來的顯著，DOC 移除率亦降低至 70% 左右。

此外，於圖 4-6 中顯示 pH 10 時 DOC 去除率有回升的情形產生，可能是因為腐植酸分子解離出大量官能基，鈣離子已經不足以造成電性中和，所以腐植酸與薄膜間再次具有靜電排斥力，致使腐植酸分子一方面不易沈積在薄膜表面也無法通過薄膜，所以可以保持良好的通量亦可有較佳的 DOC 去除效果。Yoon 等人於 1998 的實驗中亦發現，使用 NF 進行實驗，在其實驗結果中發現在有鈣離子存在的狀況下，會有一 pH 值其腐植酸吸附量最小，推論是因為靜電排斥力隨 pH 上升造成吸附量下降，而後又因腐植酸解離出官能基與鈣離子行架橋作用促使吸附量上升 (Yoon et al., 1998)。

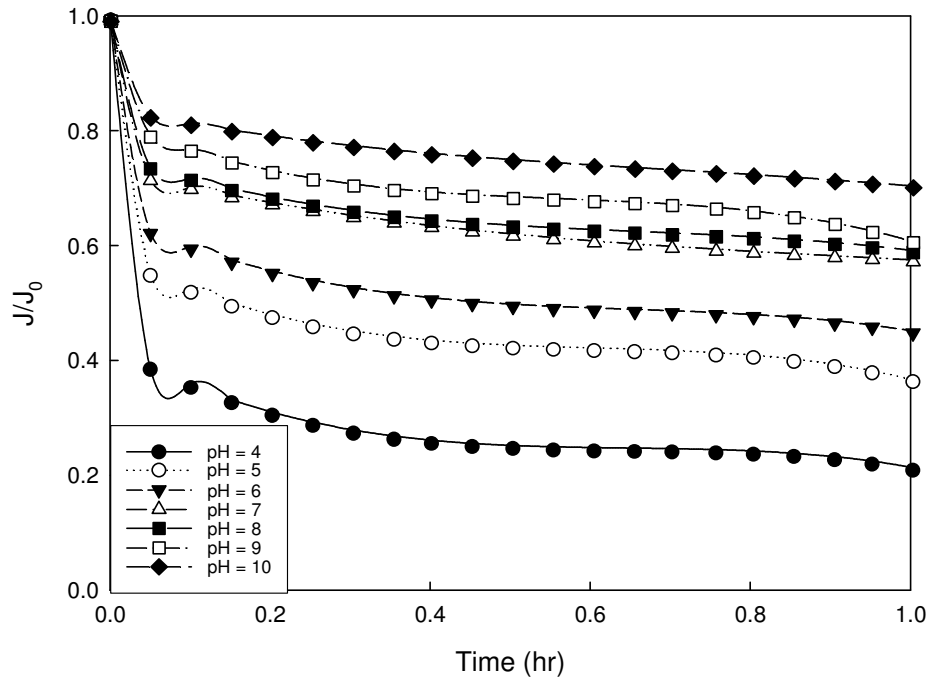


圖4-5 不同pH值下添加鈣離子對薄膜過濾腐植酸溶液之影響
(DOC ≒ 5 mg/L, $[Ca^{2+}] = 2 \times 10^{-2}$ M)

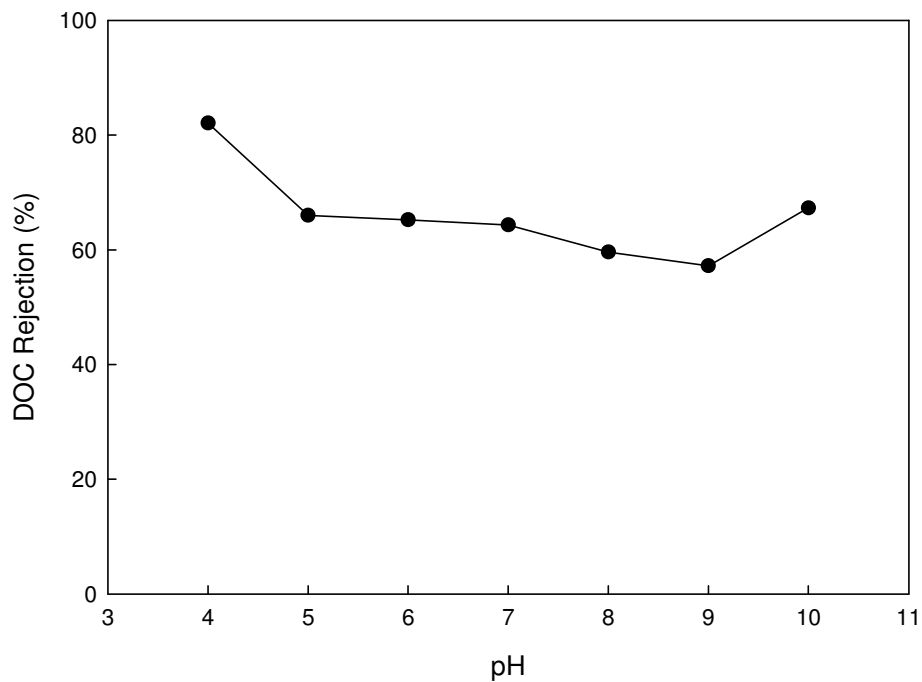


圖4-6 不同pH值下添加鈣離子之腐植酸過濾後DOC去除效果
(DOC ≒ 5 mg/L, $[Ca^{2+}] = 10^{-2}$ M)

為排除 CaCl_2 在高 pH 值下可能生成氫氧化鈣顆粒影響腐植酸過濾，因此使用純 CaCl_2 溶液進行過濾試驗，採用之鈣離子濃度與添加於腐植酸溶液者相同 ($[\text{Ca}^{2+}] = 0.33 \text{ mM}$)。於實驗結果中 (圖4-7) 發現提高 pH 值並不會促使通量有上升或下降的情況發生，於 pH 提高到 10 雖然在接近 1 小時處會出現通量下降的情形，但本研究僅採用 1 小時的過濾時間，因此當添加至腐植酸溶液中進行反應過濾時， CaCl_2 本身在高 pH 下並不會形成氫氧化鈣顆粒造成腐植酸過濾時的額外衰減，故可將其影響性忽略。

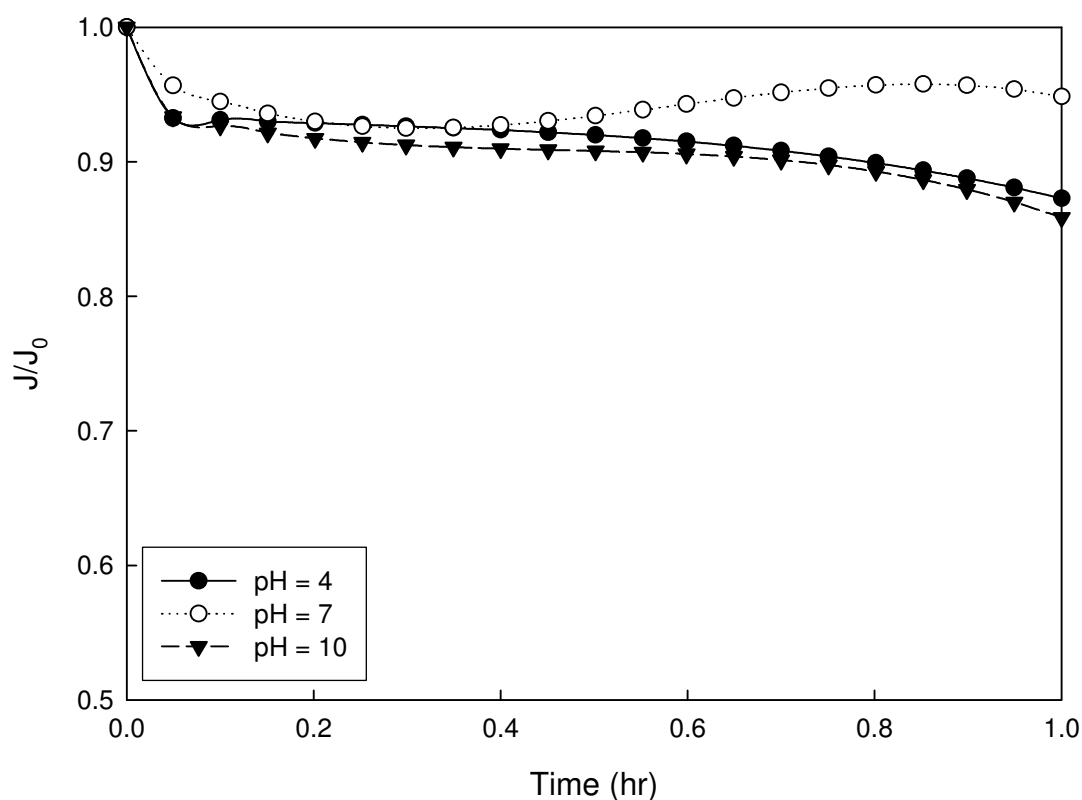


圖4-7 CaCl_2 對薄膜過濾通量之影響 ($\text{DOC} \doteq 5 \text{ mg/L}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$)

將添加不同陽離子之人工腐植酸溶液加以比較，於圖 4-8 中可以發現，未添加任何陽離子之腐植酸溶液通量下降趨勢小於有鈣離子存在者，過濾添加鉀離子之腐植酸溶液在通量上有些微上升，可能是離子強度改變腐植酸分子型態，致使腐植酸分子直接通過薄膜未被截留，因此未使得通量衰減，卻也無法有良好的去除效果；另一方面，在添加鈣離子濃度之實驗中，改變鈣離子濃度分別為 3.33×10^{-4} M、 1.67×10^{-3} M 及 3.33×10^{-3} M，無論添加之鈣離子濃度為何，通量衰減之趨勢都較未添加鈣離子者明顯，原因在於鈣離子會在腐植酸分子與分子間或分子與薄膜間行架橋作用，致使腐植酸分子沈積在薄膜表面，造成通量大幅衰減 (Ruohomaki *et al.*, 1998; Yuan and Zydney, 1999; Yoon *et al.*, 1998; Li and Elimelech, 2004)；另有學者 (Aoustin *et al.*, 2001) 進一步指出，當鈣離子濃度大於 2.5×10^{-3} M，腐植酸會與鈣離子產生混凝作用，放大腐植酸之分子量，進而容易吸附在 100 kDa 之薄膜孔洞上致使孔洞縮小通量下降。

比較添加 1.67×10^{-3} M 鈣離子、 5×10^{-3} M 鉀離子與添加 3.33×10^{-3} M 鈣離子之通量衰減情形，可以發現添加鉀離子濃度升高並未驅使通量有更大幅度之下降，因此進一步測量不同鈣離子濃度下之粒徑分佈，於圖 4.9 得知當添加鈣離子濃度增加，粒徑可以有效放大；然而對於薄膜而言，小顆粒一旦吸附於薄膜孔洞或是阻塞薄膜表面，會形成較緊密細緻之積垢層 (Fouling layer)，反之大分子雖然容易被薄膜攔截，但是形成之積垢層與小分子相比之下較為鬆散，過濾阻力會較小，通量衰減之程度也會較小；因此，添加 1.67×10^{-3} M 鈣離子、 5×10^{-3} M 鉀離子之腐植酸過濾實驗生成較小之顆粒堵塞薄膜，故造成較大幅度之通量下降，衰減程度達 40%。

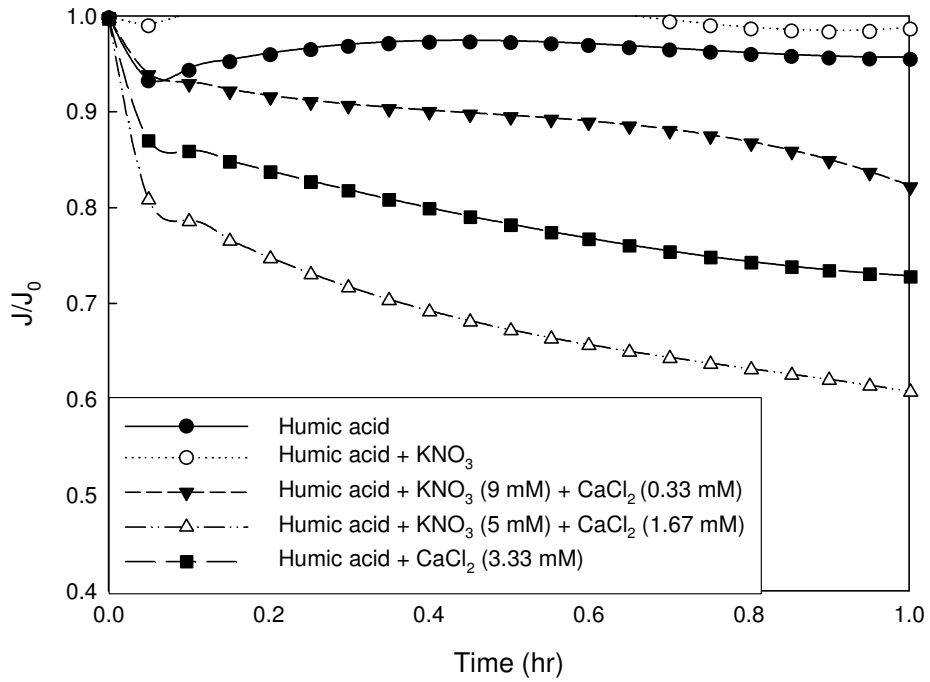


圖4-8 添加不同陽離子及濃度變化對UF薄膜過濾腐植酸溶液通量之影響 (DOC ≐ 5 mg/L, pH=7, Ionic strength = 10⁻²)

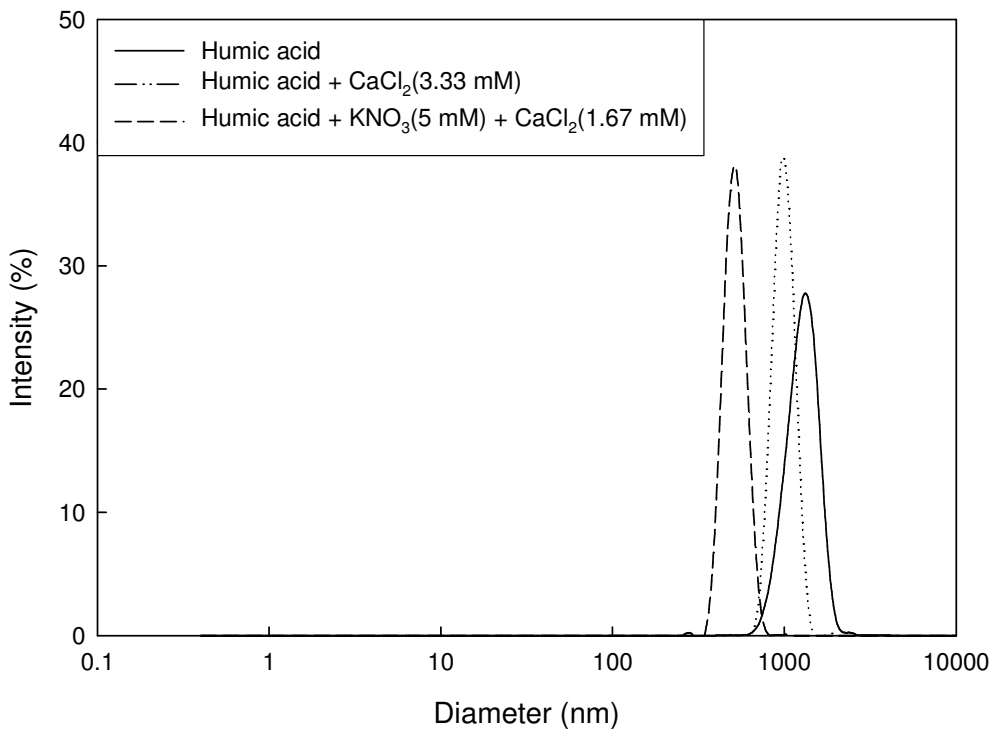


圖4-9 不同陽離子濃度比例下顆粒粒徑分佈圖

表4-1 添加陽離子對腐植酸去除率之影響
(DOC \doteq 5 mg/L , pH = 7 , Ionic strength = 10^{-2} M)

Feed	Rejection (%)
Humic acid	90
Humic acid + KNO ₃ [K ⁺]= 10^{-2} M	65
Humic acid + KNO ₃ + CaCl ₂ [K ⁺]= 9×10^{-3} M, [Ca ²⁺]= 0.33×10^{-3} M	63
Humic acid + KNO ₃ + CaCl ₂ [K ⁺]= 5×10^{-3} M, [Ca ²⁺]= 1.67×10^{-3} M	80
Humic acid + CaCl ₂ [Ca ²⁺]= 3.33×10^{-3} M	90

在去除率方面 (表4-1)，由於加入鉀離子會壓縮腐植酸結構，因此去除率約僅維持在 60 至 65 % 之間，當鈣離子濃度升高至 1.67×10^{-3} M，去除率可以提高至 80 %，在此濃度下鈣離子雖然可以放大腐植酸，但是分子粒徑仍然較小，在過濾初期可能會通過薄膜，但是當積垢層逐漸形成後，過濾效果可以有效提升，並造成通量大幅度衰減；鈣離子濃度為 3.33×10^{-3} M 時，因為腐植酸已經經由鈣離子架橋作用有效放大，在過濾之去除效果上較為明顯，去除率達 90 %。

4.1.2 薄膜之積垢特性

為探討薄之積垢特性 (腐植酸溶液過濾前後), 本節選取代表性之腐植酸、添加鉀離子或鈣離子之腐植酸作比較, 分別測量薄膜表面的親疏水性變化並以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察薄膜表面結構狀態。

圖 4-10 為測量接觸角時拍攝而得, 比較(a)、(b) 兩圖可以明顯發現新薄膜與表面具有 Organics-Ca 積垢層之接觸角有明顯之差異, 顯見鈣離子確實會與腐植酸鍵結降低疏水性。

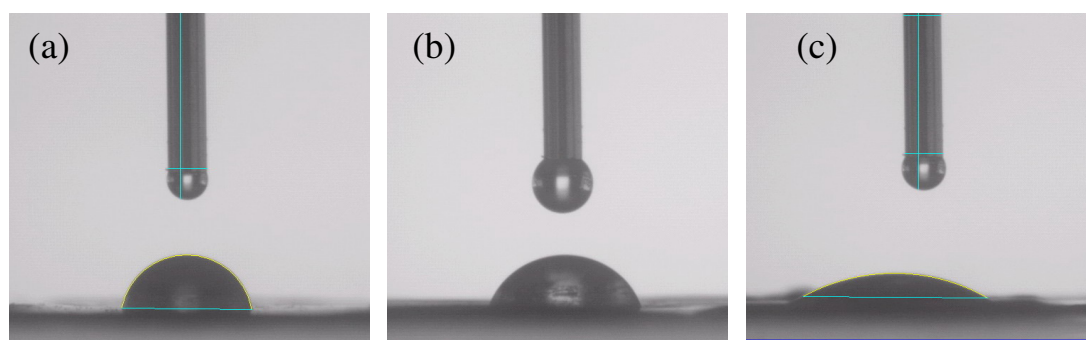


圖4-10 薄膜接觸角 (a)新薄膜 (b)添加鉀離子之腐植酸溶液形成之積垢表面 (c) 添加鈣離子之腐植酸溶液形成之積垢表面

薄膜親水性乃利用接觸角 (contact angle) 之大小作判定, 接觸角越大者表示其偏向疏水性質, 反之接觸角較低者則為親水性。表 4.2 為薄膜在過濾不同腐植酸溶液後之表面接觸角大小, 新薄膜在浸泡甲醇前後皆為疏水性, 而在過濾腐植酸後其接觸角有稍微下降之趨勢但無明顯改變, 維持在 80° ; 而在過濾添加鉀離子之腐植酸溶液後其接觸角下降至 73° , 但大致上薄膜還是偏向疏水性, 以上推論可能原因為沈積在薄膜表面之腐植酸分子其疏水性不如薄膜本身高, 因此會觀察到接觸角的下降; 腐植酸添加鈣離子後產生錯和作用, 減少腐植酸分子本身所帶官能基, 因此造成接觸角降低偏向親水性, 約僅有 30° 。

表4-2 薄膜過濾腐植酸前後接觸角之變化

Membrane condition	New	Methane-treated	After 1 hr filtration		
			HA ^a	HA + KNO ₃ ^b	HA + CaCl ₂ ^c
Contact angle(°)	80	82	76	73	30

a : Humic acid (DOC = 5 mg/L)

b : Humic acid (DOC = 5 mg/L) + KNO₃ ([K⁺] = 10⁻² M)

c : Humic acid (DOC = 5 mg/L) + CaCl₂ ([Ca²⁺] = 3.33×10⁻³ M)

本實驗採用之 UF 薄膜 MWCO 為30 kDa，利用 SEM 針對積垢物質在其表面阻塞方式作一探討。圖 4-11 為 SEM 影像，(a)圖為新薄膜之孔洞分佈狀況，薄膜由於製作過程之關係，因此孔洞分佈並不均勻，且孔洞大小亦有不一致之狀況；(b)圖為未添加陽離子之腐植酸過濾後薄膜表面，孔洞有縮小之趨勢，但未見明顯積垢物質生成；(c) 圖為過濾添加鉀離子之腐植酸後，可以明顯發現薄膜表面覆蓋一層物質，但是仍有部分微小的孔洞存在，此圖可證實因為孔洞未完全被阻塞之故，所以腐植酸分子仍可以通過孔洞，造成 DOC 去除率降低；而在添加鈣離子過濾後之薄膜表面如圖 4-11 (d)，鈣離子與腐植酸分子反應錯和後，大量累積在薄膜表面，最終會發生濃度極化現象進而有結晶的片狀物質產生，當大量結晶物質完全覆蓋薄膜表面將完全阻礙過濾情況，致使通量大幅衰減卻也使移除率升高。

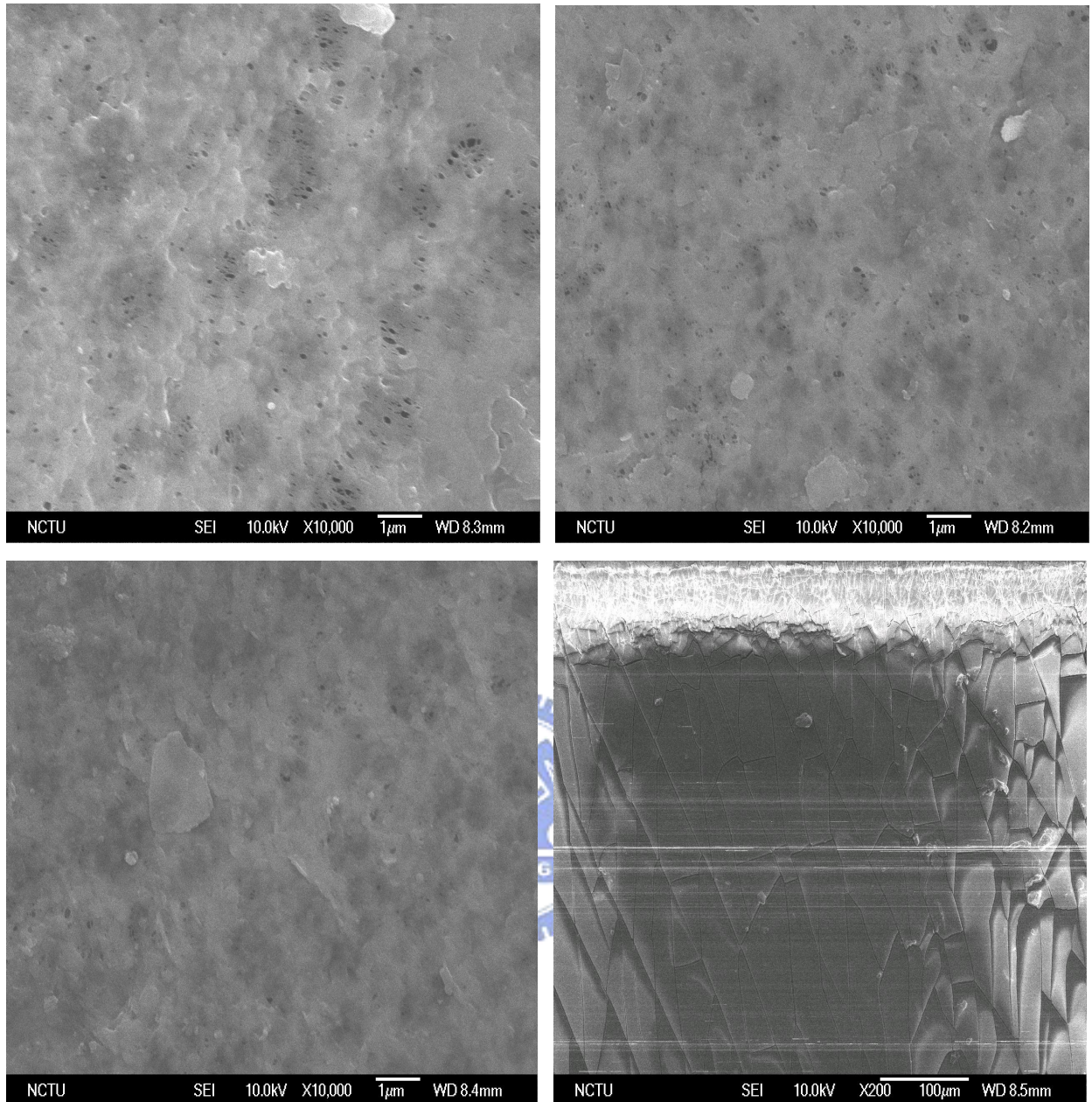


圖4-11 SEM圖 (a) 新薄膜($\times 10,000$) (b) 過濾腐植酸後之積垢薄膜表面($\times 10,000$) (c) 過濾添加鉀離子($[K^+] = 10 \text{ mM}$)腐植酸溶液後之積垢表面($\times 10,000$) (d) 濾添加鈣離子($[Ca^{2+}] = 3.33 \text{ mM}$)腐植酸溶液後之積垢表面($\times 200$)

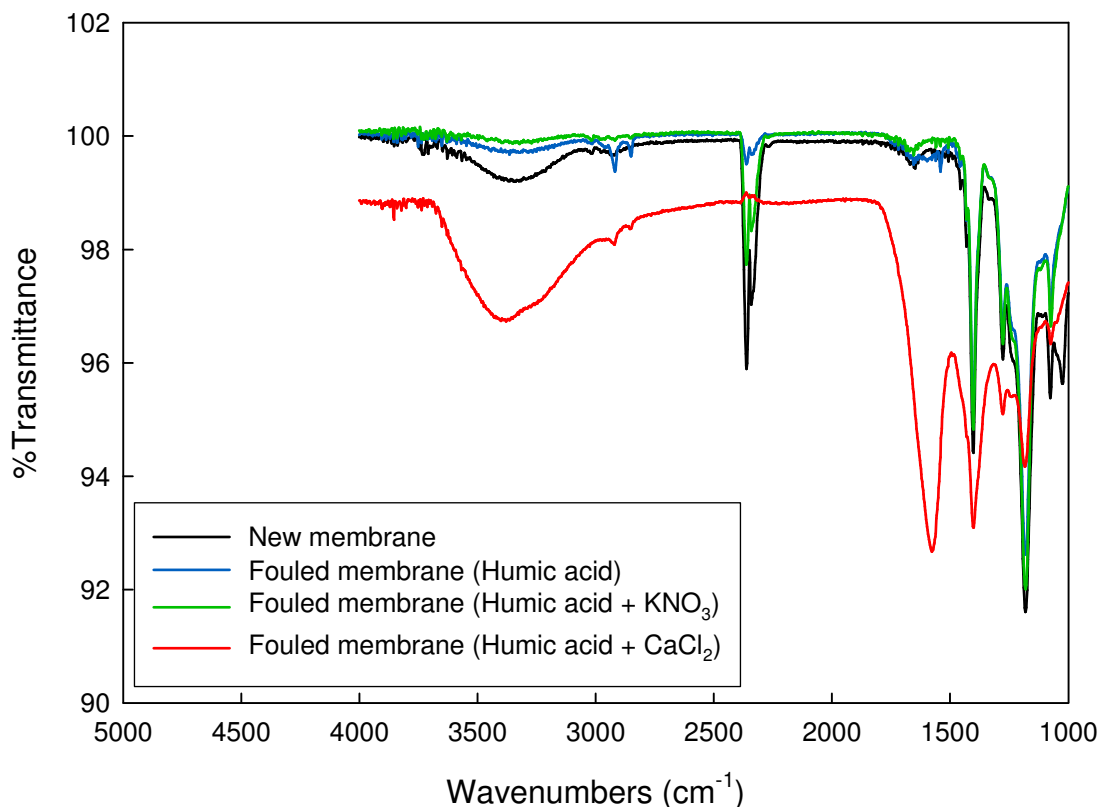


圖4-12 不同陽離子添加下積垢薄膜之 FTIR 圖譜

本研究中使用 FTIR 分析薄膜表面積垢物質之官能基，以利進一步推論薄膜表面積垢物質，圖 4-12為不同陽離子添加過濾後之 FTIR 圖譜，其各波峰所代表官能基可參照表 4-3 之 FTIR 特徵波峰。因本研究採用PVDF薄膜，化學結構上帶有兩個氟離子，因此在波長 1400 至 1000 cm^{-1} 處會出現一組波峰，此處波動為薄膜本身所具有之干擾，故可以忽略其影響性；2500 cm^{-1} 處之波峰則為 CO_2 分子之頻率所在，因此亦可忽略。

參照表 4-3 可得以下之結論，於 3500 至 3000 cm^{-1} 處會出現十分明顯之波峰，對照得知此處主要是羧酸類物質；而新薄膜所測得之羧酸類官能基較單純腐植酸及添加鉀離子過濾後明顯，可能是新薄膜表面即帶有羧酸類官能基，在清水通量測試時會沖刷薄膜表面，清洗原本附著於薄膜表面之有機物，後續在未添加陽離子之腐植酸及添加

鉀離子過濾時，因為無明顯之積垢現象產生，故在 FTIR 分析上無法測得明顯之羧酸類官能基。當加入鈣離子後之積垢薄膜，因為與腐植酸行架橋作用於薄膜表面形成積垢層，故可以測得大量羧酸類官能基；此外在 1600 cm^{-1} 處出現之另一組特徵波峰，代表 Aromatics 所帶之 C=C 之官能基，由此兩組官能基對照可以推論，當加入鈣離子之後會造成腐植酸大量沈積在薄膜表面，因此在 FTIR 之分析當中可以測得羧酸類官能基及雙鍵之環狀類有機化合物。

表4-3 FTIR 之簡易特徵波峰對照表 (Pavia *et al.*, 2001)

	Type of Vibration	Frequency (cm^{-1})
C-H	Aromatics	3150-3050
	-CH ₃	1450 and 1375
	-CH ₂ -	1465
C=C	Aromatics	1600 and 1475
C=O	Alcohols,ethers,carboxylic acids	1725-1700
C-O	Carboxylic acids	1300-1000
O-H	Carboxylic acid	3400-2400
C-F	Fluoride	1400-1000
	Chloride	785-540

4.2 親疏水性天然有機物對薄膜過濾之影響

4.2.1 天然原水有機物含量

本研究採用明德水庫之原水作為天然有機物之原水水樣，明德水庫位於苗栗縣頭屋鄉明德村，係截流後龍溪老田寮支流築堤而成，可供給苗栗縣內農田、工業及公共用水；其原水之 DOC 濃度約在 2 mg/L 左右，總硬度則約為 100 mg/L。

水樣在進行親疏水性分離之前先利用RO薄膜濃縮提高有機物濃度至 20 mg/L，親疏水性分離採用 DAX-8 及 XAD-4 兩種樹脂，並將水樣迴流三次以確保親水性及疏水性部分能達到良好的吸附效果；親疏水性分離後之原水基本性質如表 4-4 所示，在樹脂分離前水樣需先酸化，因此分離所得親水性部分 pH 值呈酸性，疏水性部分需利用氫氧化鈉沖提，故 pH 會高於 13。

表4-4 明德水庫之濃縮原水及經樹脂分離所得親疏水性水樣之有機物含量

Sample	DOC (mg/L)	pH
Raw water (Unfractionated)	16.424	7.83
Hydrophobic	4.733	13.2
Hydrophilic	18.345	2.43

4.2.2 陽離子添加對天然原水薄膜過濾之影響

在實驗中分別採用明德水庫未分離之原水，及經過分離之後之親水性及疏水性水樣；因為親疏水性分離後水樣 pH 值與原水差異大，且在人工配置腐植酸溶液實驗結果得知中性 pH 值狀況下通量衰減程度差異不大，故實驗中調整 pH 值至 7，DOC 濃度則固定為 5 mg/L。

天然原水過濾實驗在未添加任何陽離子狀況下，在初始過濾時通量即衰減約 20%，較添加陽離子之 10% 更為嚴重，如圖 4-13 所示。推測原因在於天然原水中具有其他顆粒物質或是蛋白質、脂肪等有機物，在過濾初期即覆蓋在薄膜上造成通量衰減；添加陽離子後可能對於原水中其他物質產生混凝作用，驅使分子團聚變大，所形成之積垢層不如單純原水般緻密，因此通量衰減程度較小。

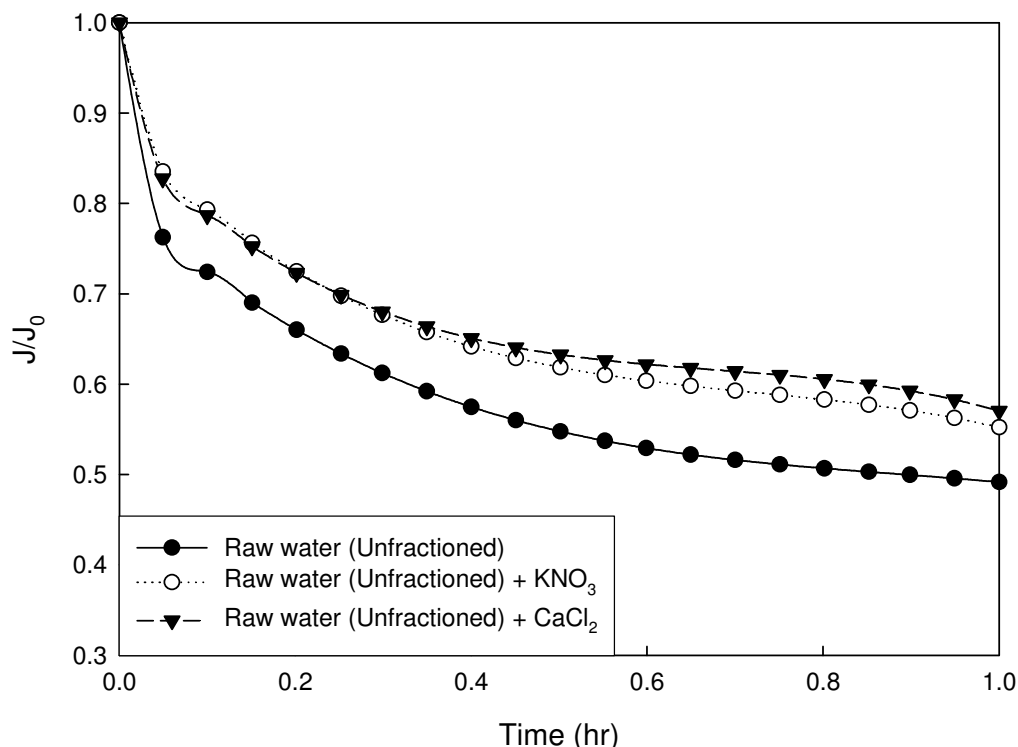


圖4-13 添加不同陽離子之對天然原水薄膜通量之影響

(DOC = 5 mg/L, $[K^+] = 10^{-2}$ M, $[Ca^{2+}] = 3.33 \times 10^{-3}$ M, pH=7)

於去除率方面 (表 4-5)，原水中所含有機物分子量可能分佈在 30 kDa 以下，故去除率僅約在 11 % ；而鉀離子僅具一價電荷對於 NOM 並不具良好之混凝效果，去除率並未見提升；鈣離子具二價電荷，可與 NOM 產生架橋之作用，故 DOC 去除效果可由 11 % 提升至 19 %，具有較良好的去除效果。

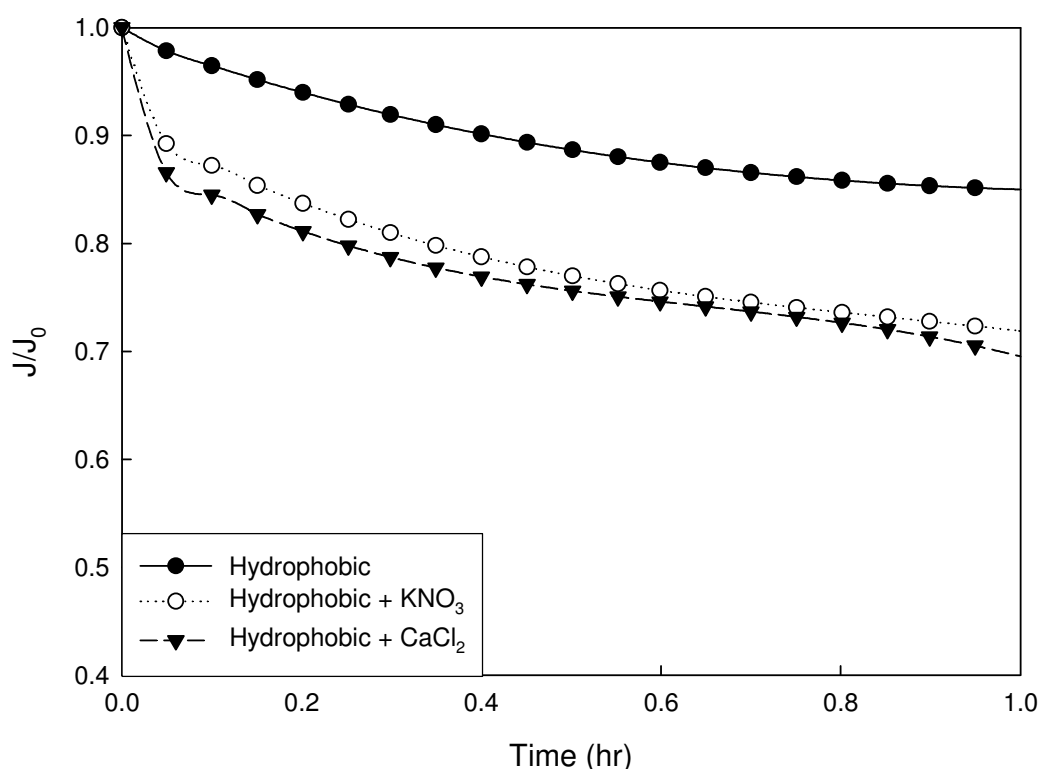


圖4-14 添加不同陽離子對疏水性天然原水通量通量之影響

(DOC \doteq 5 mg/L, $[K^+] = 10^{-2}$ M, $[Ca^{2+}] = 3.33 \times 10^{-3}$ M, pH=7)

在疏水性天然原水部分 (圖 4-14)，添加鉀離子及鈣離子會致使通量有明顯的下降，約由未添加之 10 % 通量衰減上升到 30 %。疏水性水樣因為經過樹脂吸附及沖提作用已去除部分顆粒物質，酸化作用破壞會部分大分子有機物，且於無離子強度狀況下 NOM 呈線性結構，對於通量之影響程度較小；加入鉀離子增加溶液離子強度，NOM

與薄膜間靜電排斥力將降低，NOM 蜷曲成球狀，疏水性作用力上升，因此在過濾初期 NOM 即覆蓋在薄膜上，使通量有明顯下降趨勢；疏水性水樣大部分帶苯環狀官能基，與鈣離子不會產生架橋作用，因此在此添加鈣離子僅與鉀離子一樣行電性中和及改變 NOM 結構，故其通量衰減情形與添加鉀離子者相似。表 4-5 發現雖然添加陽離子後會驅使通量衰減程度增加，然而去除率卻也隨之下降，未添加陽離子之去除率為 26%，添加鉀、鈣離子後分別為 19% 及 7%，推測是因為過濾初期是因為大分子覆蓋薄膜造成通量下降 (Yuan and Zydney, 1999)，然而部分小分子仍會通過薄膜孔洞，因此無法達到良好之 DOC 去除效果。



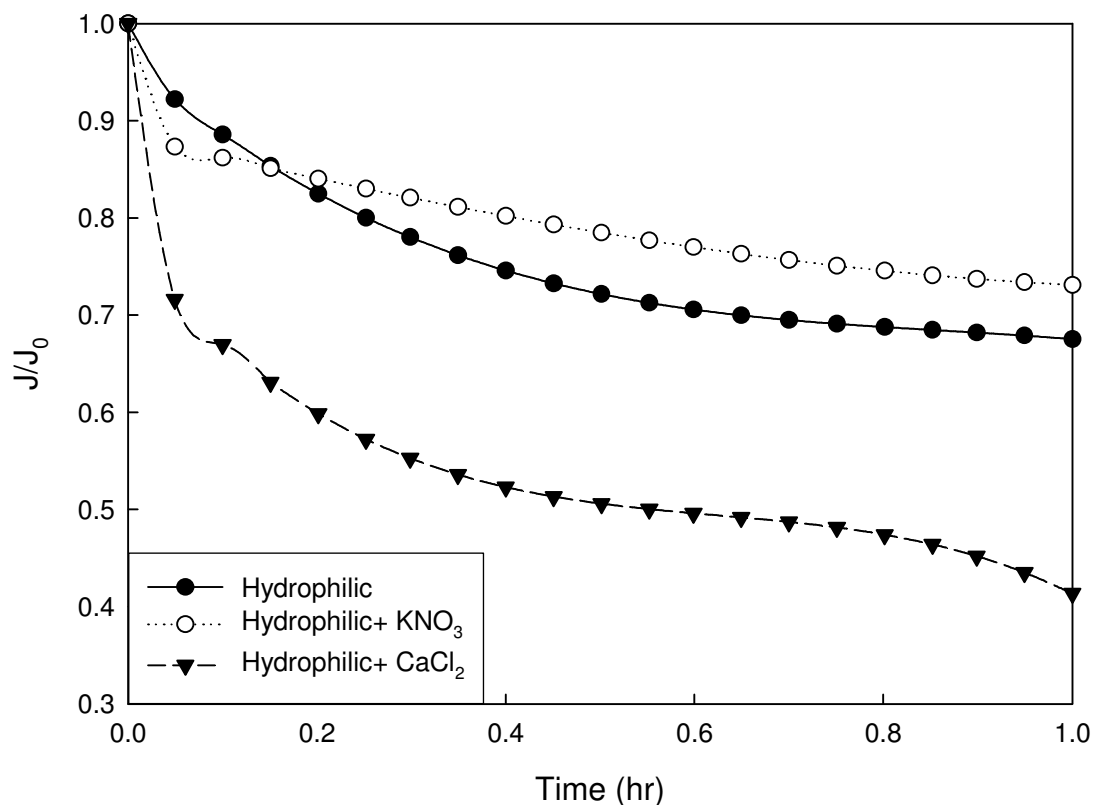


圖4-15 添加不同陽離子對親水性天然原水薄膜通量之影響

(DOC \doteq 5 mg/L, $[K^+] = 10^{-2}$ M, $[Ca^{2+}] = 3.33 \times 10^{-3}$ M, pH=7)

親水性水樣於添加鉀離子實驗中 (圖 4-15), 由於 NOM 會受到鉀離子強度壓縮成球狀形成小分子, 此一部份分子在過濾初期即快速累積在薄膜上造成通量衰減, 因此在有鉀離子之過濾初期通量即下降 10 % 左右, 但隨著過濾時間增長通量衰減速率並未增加, 因此最終通量衰減程度較單純親水性水樣小; 添加鈣離子則因為架橋作用產生大幅度的通量衰減。

表4-5 天然原水及其親疏水性水樣於不同陽離子添加下之 DOC 去除率(DOC=5 mg/L, $[K^+]=10^{-2}$ M, $[Ca^{2+}]=3.33 \times 10^{-3}$ M, pH=7)

	Metal ions	DOC rejection (%)
Raw water (Unfractionated)	—	11
	K ⁺	11
	Ca ²⁺	19
Hydrophobic	—	27
	K ⁺	19
	Ca ²⁺	7
Hydrophilic	—	13
	K ⁺	16
	Ca ²⁺	15

比較天然原水及親、疏水性原水三者未添加陽離子之 DOC 去除率，未分離原水與親水性水樣之 DOC 去除率十分相近，但是親水性水樣之 DOC 去除率僅有疏水性水樣之一半，於不考慮分子大小之前提下，親水性水樣去除效果較低的原因可能是親水性 NOM 具線性結構，電荷密度較高，與孔洞間的交互作用較小，另一可能性則為薄膜表面之水分子會驅使疏水性 NOM 被迅速排除 (Braghetta *et al.*, 1998)。

將未添加陽離子之水樣加以比較，由圖 4-16 可以發現親水性 NOM 之通量衰減程度大於疏水性 NOM，通量衰減最嚴重者為未分離原水。Braghetta *et al.* (1998) 之研究指出，利用樹脂分離水樣時，在分離過程當中可能會失去部分積垢物質，因此未分離水樣之通量衰減會最為嚴重；Lin *et al.* (2000) 之研究則指出，有機物在迴流操作情況下，親水性 NOM 容易在薄膜表面產生濃度極化現象，進而在薄膜表面形成濃度極化層，增加薄膜過濾阻力並促使通量下降；Fan *et al.* (2001) 之研究亦指出雖然一般而言苯環類官能基越多之有機物越容易造成通量衰減，但是苯環結構以疏水性 NOM 較多，因此親水性 NOM 造成之通量衰減應該並非單純與官能基有關，可能有其他作用機制存在。

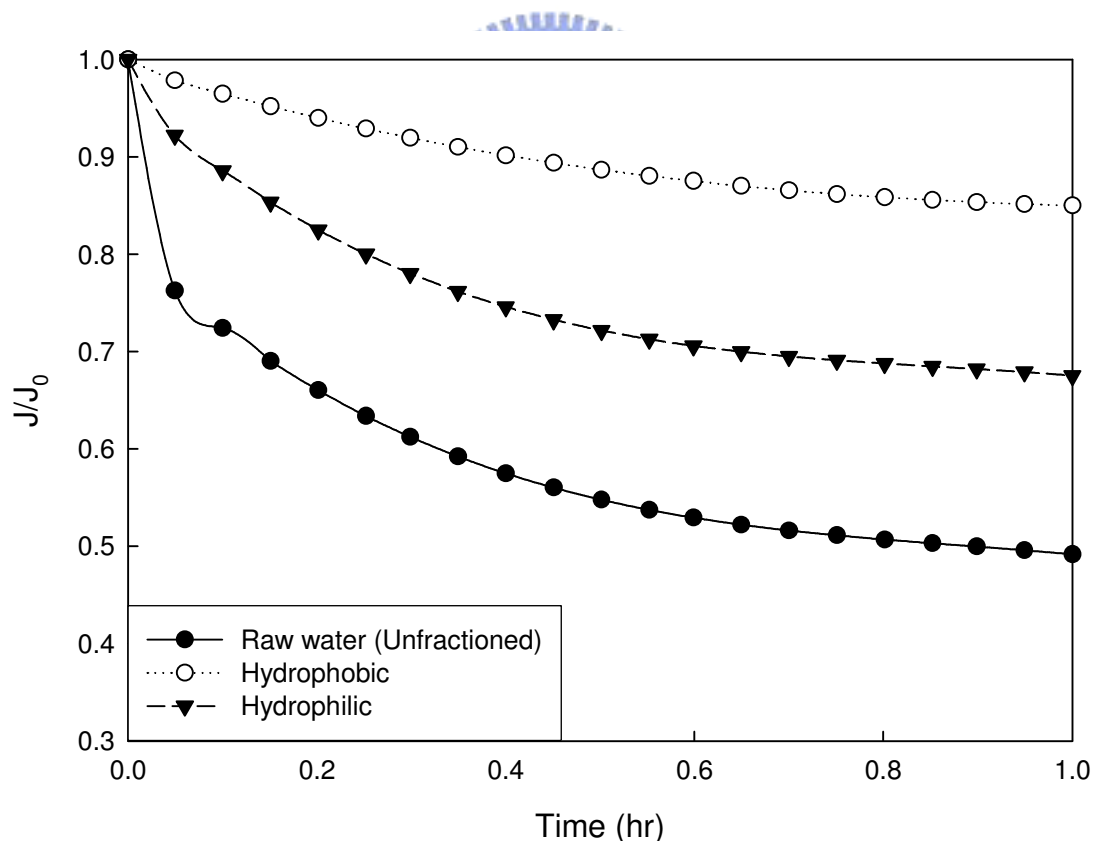


圖4-16 天然原水及其親疏水性水樣定濃度操作下之通量變化
(DOC ≃ 5 mg/L, pH=7)

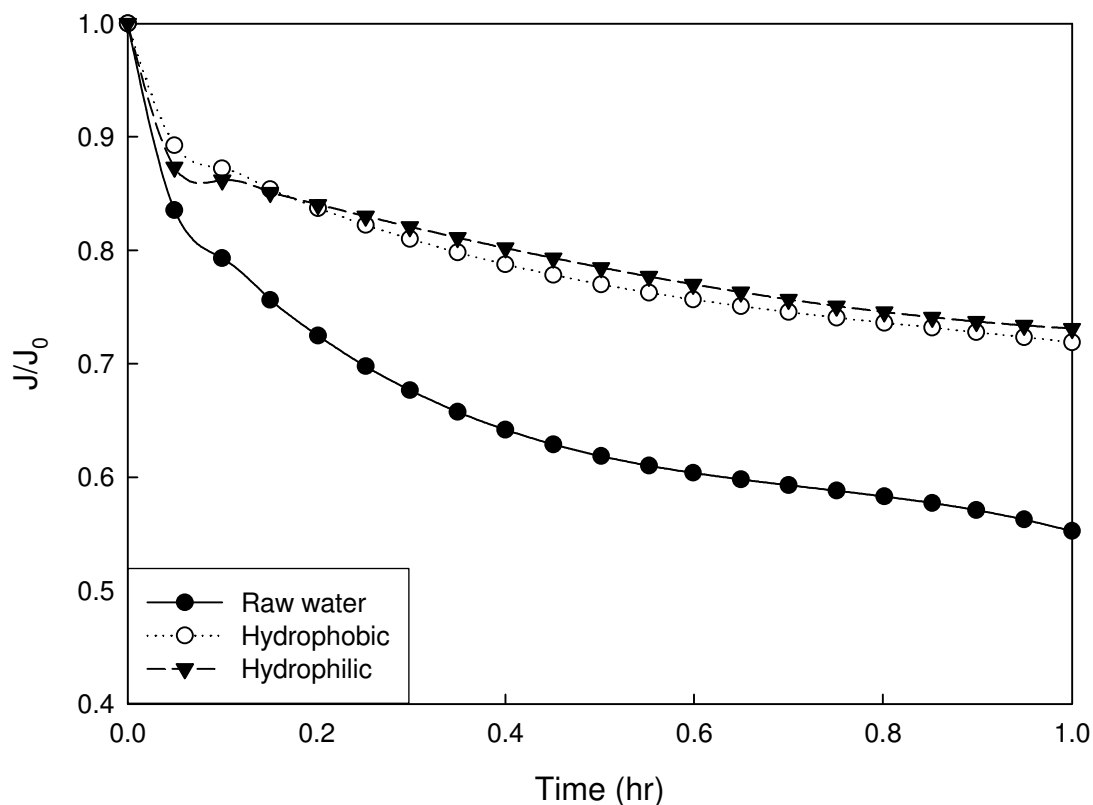


圖4-17 天然原水及其親疏水性水樣添加鉀離子於定濃度操作下之通量變化 (DOC=5 mg/L, $[K^+]=10^{-2}$ M, pH=7)

圖 4-17 為三種不同性質原水中添加鉀離子後之通量衰減趨勢，在親水性及疏水性水樣中添加鉀離子有助於提升通量，而且兩者通量下降趨勢相當，可能原因為鉀離子對兩者造成相同之結構改變及電性中和之效果，因此在過濾之通量衰減上沒有顯示出差異性；在未分離水樣部分，由於含有其他大分子有機物及顆粒，因此在初期之通量衰減雖然沒有差異，但隨著過濾時間增長，其他物質開始累積在薄膜表面造成通量持續下降。

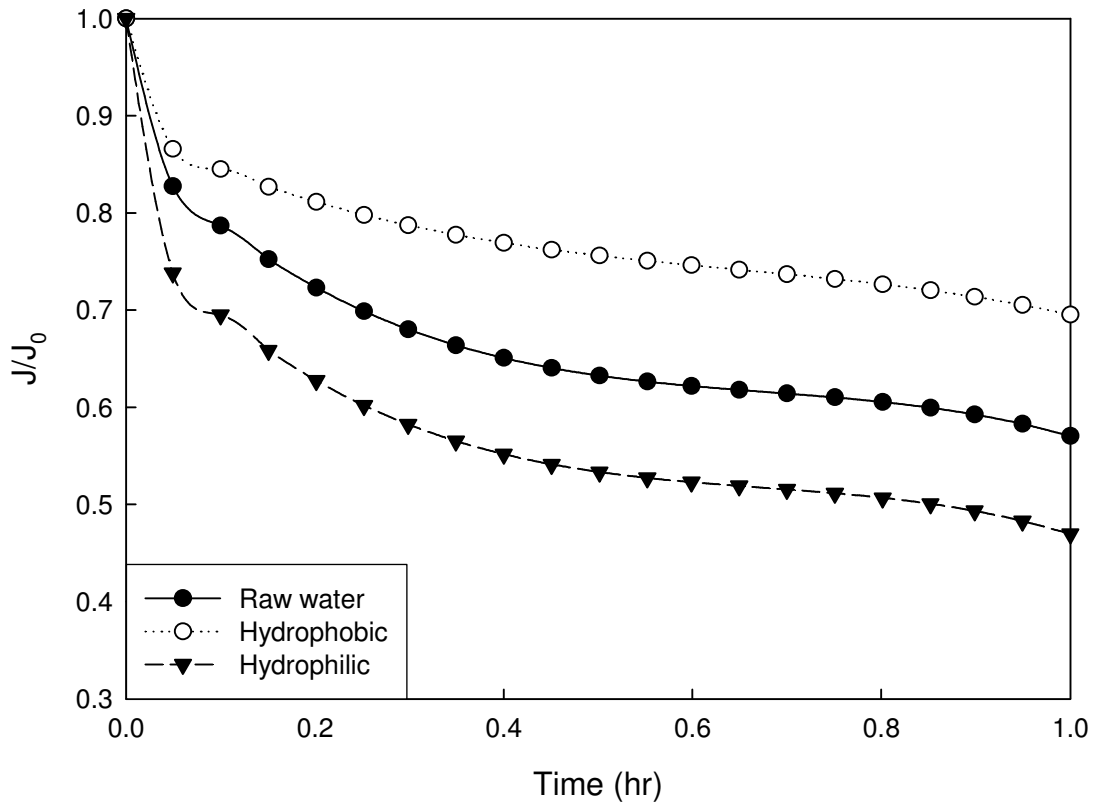


圖4-18 天然原水及其親疏水性水樣添加鈣離子於定濃度操作下之通量變化 (DOC \doteq 5 mg/L, [Ca²⁺]=3.33 \times 10⁻³ M, pH=7)

於三種不同性質之原水中加入鈣離子，於圖 4-18 可以發現親水性 NOM 為通量衰減最為嚴重者，推論是因為親水性分子具有較多之 Carboxylic group，因此能提供鈣離子較多的鍵結位置，使親水性 NOM 與薄膜間架橋作用較為顯著，致使通量衰減程度明顯；疏水性 NOM 則因為具有較多苯環，無法提供足夠鍵結位置，鈣離子在疏水性 NOM 及薄膜間無法形成架橋作用，故通量衰減並不顯著；而在未分離原水部分，其親疏水性比例約各佔一半，當 NOM 解離出官能基與鈣離子鍵結即可達到有效之架橋作用，從圖 4-18 中亦可發現未分離原水及親水性 NOM 具有相同衰減趨勢，因此其初期衰減速率的不同應當為鍵結位置數目差異所造成。

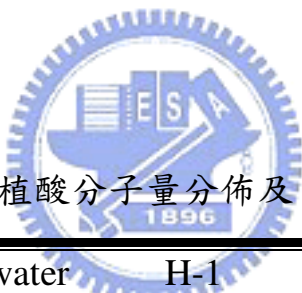
4.3 腐植酸分子量分佈對薄膜過濾之影響

4.3.1 腐植酸分子量分佈情況

於實驗中使用 Millipore 之分子篩進行分子量分離，使用之薄膜分別為 10 kDa 及 50 kDa，分離過程迴流濃縮液至原水端直到原液濃縮 5 倍即視為分離完成。分離所得之分子量大小為小於 10 kDa，介於 10 kDa 及 50 kDa 之間及大於 50 kDa 三群組，分別代稱為 H-1、H-2 及 H-3 群組。

腐植酸溶液未分離前之 DOC 濃度為 6.3 mg/L，薄膜分離後各群組 DOC 濃度如表 4-6 所示。H-3 群組佔總腐植酸比例的 91%，與文獻所得之 94% 無明顯差距，而三群組加總所得未達 100% 可能是因為在薄膜過濾過程當中部分腐植酸分子會吸附於薄膜上，因此約有 7% 之損失。

表4-6 腐植酸分子量分佈及 DOC 濃度



Molecular weight	Raw water	H-1 (< 10 kDa)	H-2 (10 – 50 kDa)	H-3 (> 50 kDa)
DOC (mg/L)	6.3	0.1	0.1	5.7
Content (%)		1	1	91

4.3.2 陽離子添加對不同分子量腐植酸過濾之影響

不同分子量大小之腐植酸添加陽離子後對於薄膜通量衰減之影響不同，H-1 及 H-3 群組添加鉀離子後通量衰減程度皆較未添加時嚴重，原因在於添加鉀離子與腐植酸分子反應後會有電雙層壓縮之效果，使原本分子量大於 50 kDa 者粒徑縮小，容易阻塞孔徑為 30 kDa 之薄膜，而分子量小於 10 kDa 之腐植酸則因添加鉀離子產生電性中和之故，容易吸附在薄膜孔洞內，造成因膜孔壁阻塞引起之通量下降，由表 4-7 之 DOC 去除率亦發現有上升的趨勢，顯示腐植酸可能吸附或攔截在薄膜內；於添加鈣離子部分，因為鈣離子會在腐植酸及薄膜之間形成架橋作用，因此無論分子力分佈為何皆會造成顯著之通量衰減，如圖 4-19 及圖 4-21 所示。

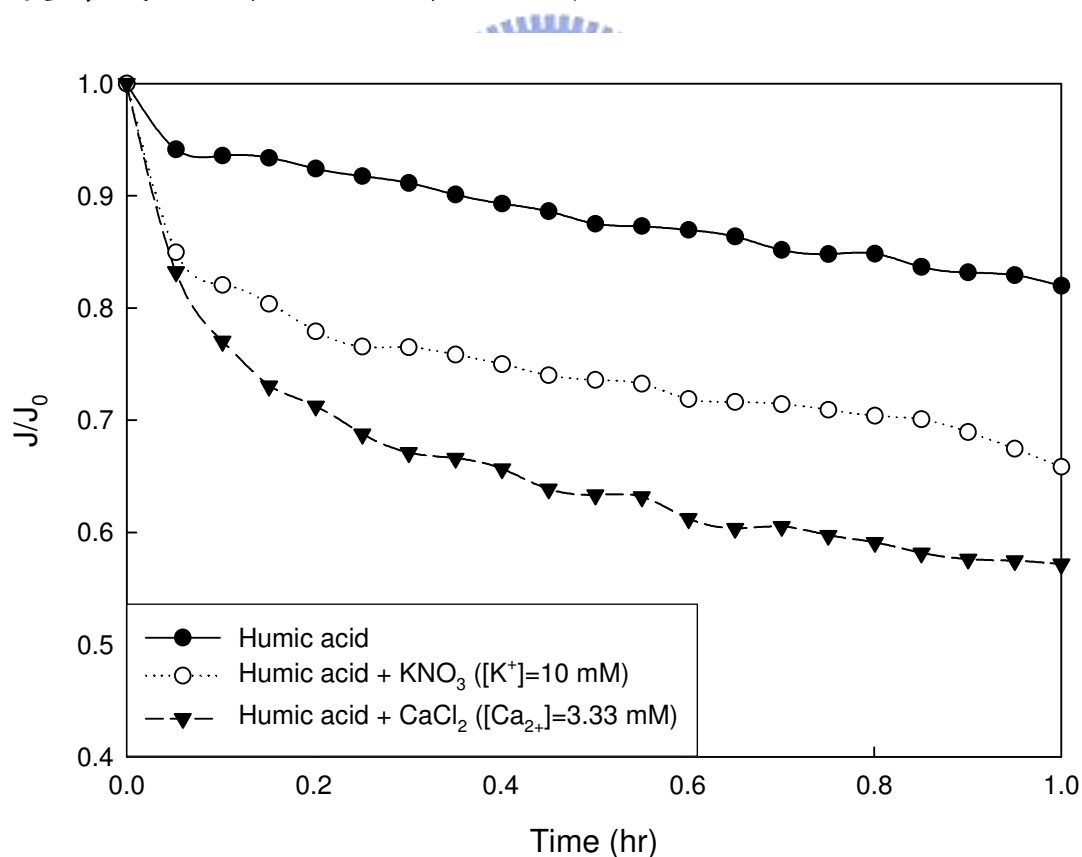


圖4-19 添加陽離子對 H-1 群組薄膜通量之影響

(DOC \doteq 5 mg/L, $[K^+]=10^{-2}$ M, $[Ca^{2+}]=3.33 \times 10^{-3}$ M, pH=7)

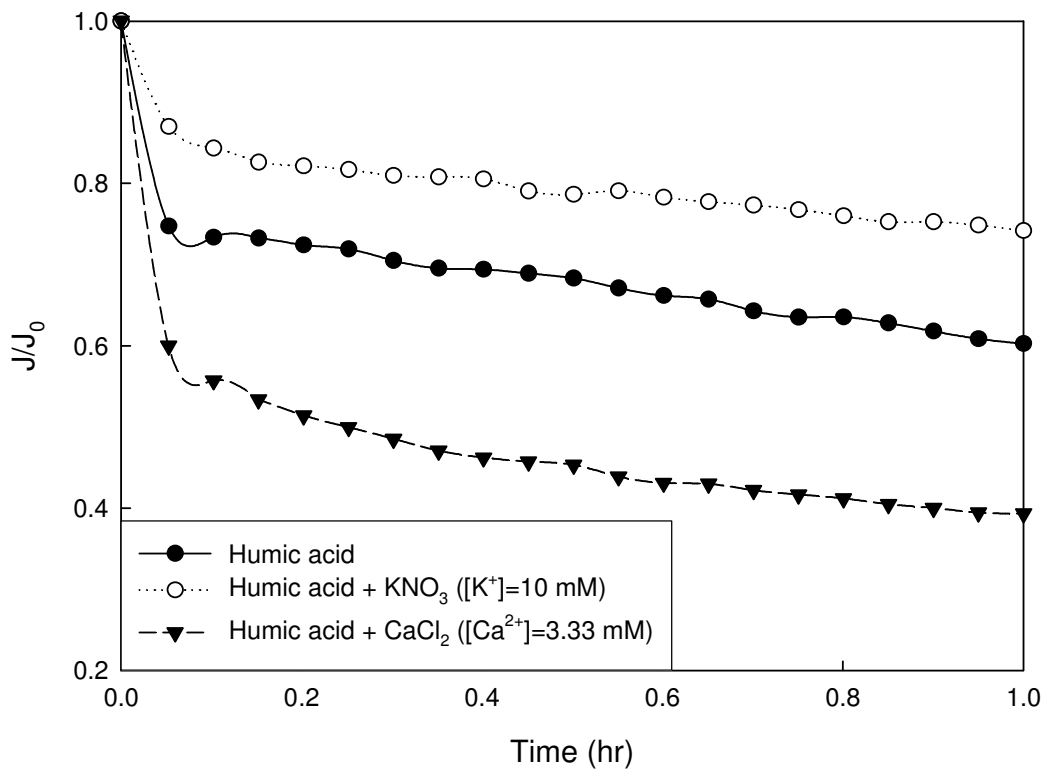


圖4-20 添加陽離子對 H-2 群組薄膜通量之影響

(DOC \approx 5 mg/L, $[K^+] = 10^{-2}$ M, $[Ca^{2+}] = 3.33 \times 10^{-3}$ M, pH=7)

針對 H-2 群組而言，添加鉀離子所造成之影響與上述之兩分子量分佈有所不同。分子量於 10 kDa 至 50 kDa 間之腐植酸添加鉀離子後，可能因為鉀離子壓縮腐植酸之電雙層，使原本容易造成孔洞阻塞之腐植酸轉而通過薄膜孔洞，致使通量衰減程度下降，如圖 4-20 所示；由 DOC 去除率 (表 4-7) 亦可發現，添加鉀離子後 DOC 去除率由 43 % 下降至 39 %，顯見有更多腐植酸通過薄膜，可輔助證實腐植酸大小確有改變之趨勢。添加鈣離子部分，則如前述有明顯之下降趨勢。

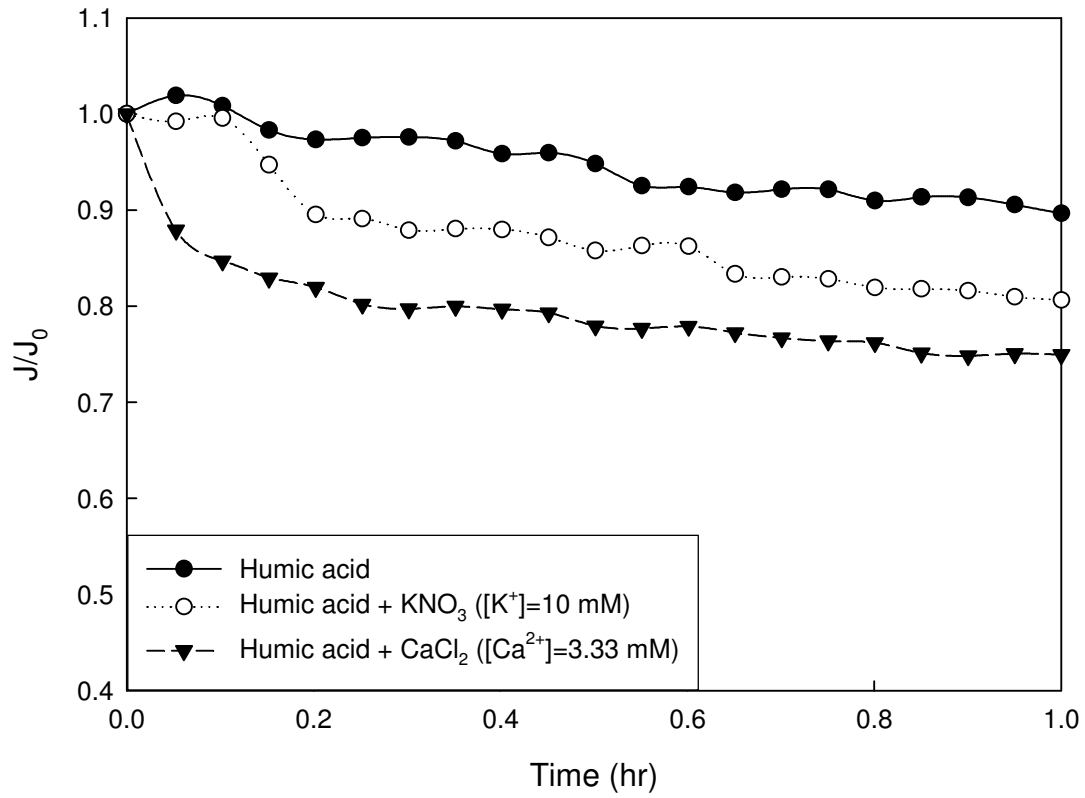


圖4-21 添加陽離子對 H-3 群組薄膜通量之影響
 (DOC ≐ 5 mg/L , [K⁺]=10⁻² M , [Ca²⁺]=3.33×10⁻³ M , pH=7)

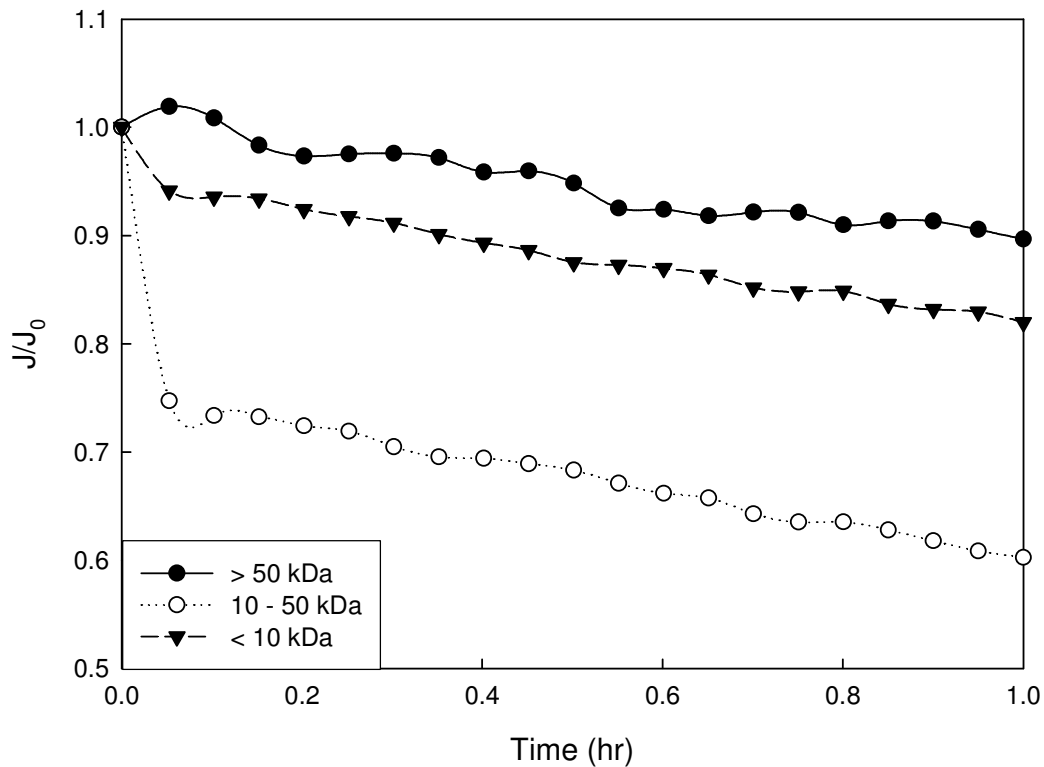


圖4-22 H-1 ~ H-3 群組於定濃度操作下之薄膜通量變化
(DOC = 5 mg/L, pH=7)

將不同分子量之腐植酸於過濾時通量變化做一比較，由於本實驗採用 30 kDa 之薄膜，H-3 群組可能會在薄膜表面形成膠體層 (gel layer) 促使薄膜滲流率下降 (10%)，H-1 群組則因為小分子吸附在薄膜孔壁使薄膜孔洞縮小，過濾效果下降，而 H-2 群組因為分子量與薄膜孔徑相似造成孔洞阻塞，此種薄膜阻塞方式所引發之通量下降較其他兩者嚴重，通量衰減率可高達 40%，故於本研究中分子量介於 10 kDa 至 50 kDa 間之腐植酸最容易造成通量衰減，如圖 4-22 所示。1997年黃氏以 UF 薄膜 (100 kDa) 進行研究，實驗結果顯示分子量介於 6.5 kDa 至 22.5 kDa 之腐植酸最容易造成通量衰減，原因同樣為分子量與薄膜相近者容易被薄膜攔阻或沈積於孔隙，因此滲流率衰減明顯 (黃氏, 1997)。

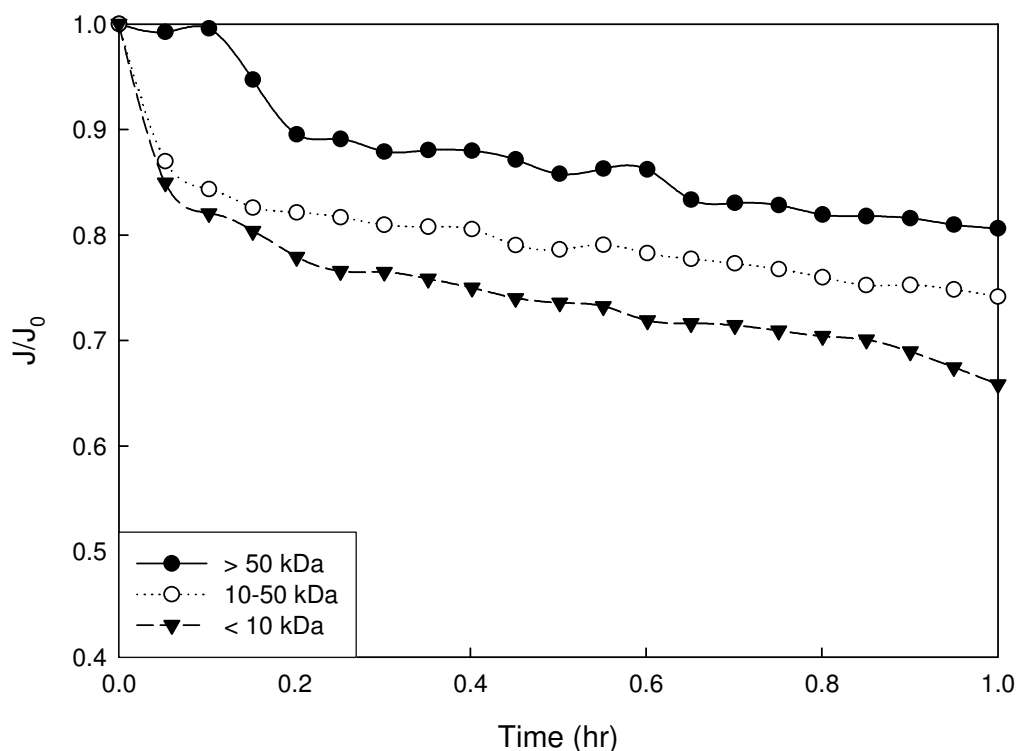


圖4-23 H-1 ~ H-3 群組添加鉀離子於定濃度操作下之薄膜通量變化
(DOC ≃ 5 mg/L, $[K^+] = 10^{-2}$ M, pH=7)

H-1 至 H-3 三群組在添加鉀離子後，通量衰減程度與未添加陽離子有所不同。H-1 群組分子量分佈最小卻造成最嚴重之通量衰減，可能是添加鉀離子造成電性中和，驅使腐植酸小分子吸附在薄膜孔洞，進而引起較嚴重之通量衰減；H-3 群組雖然受到電雙層壓縮影響，在過濾初期 (10 分鐘內) 有較迅速之通量下降，過濾後段通量下降之趨勢較為平緩，可能是腐植酸迅速累積在薄膜表面生成膠體層，後段過濾則經由膠體層造成。H-2 群組則因為孔徑與薄膜孔洞相當，雖然電雙層壓縮可部分縮小粒徑，但是對於通量之改善仍不顯著；如圖 4-23 所示。比較各群組添加鉀離子後之 DOC 去除率亦可發現，H-1 群組加入鉀離子有助於去除率提升，其餘兩組則因為電雙層壓縮之故而下降，如表 4-7。

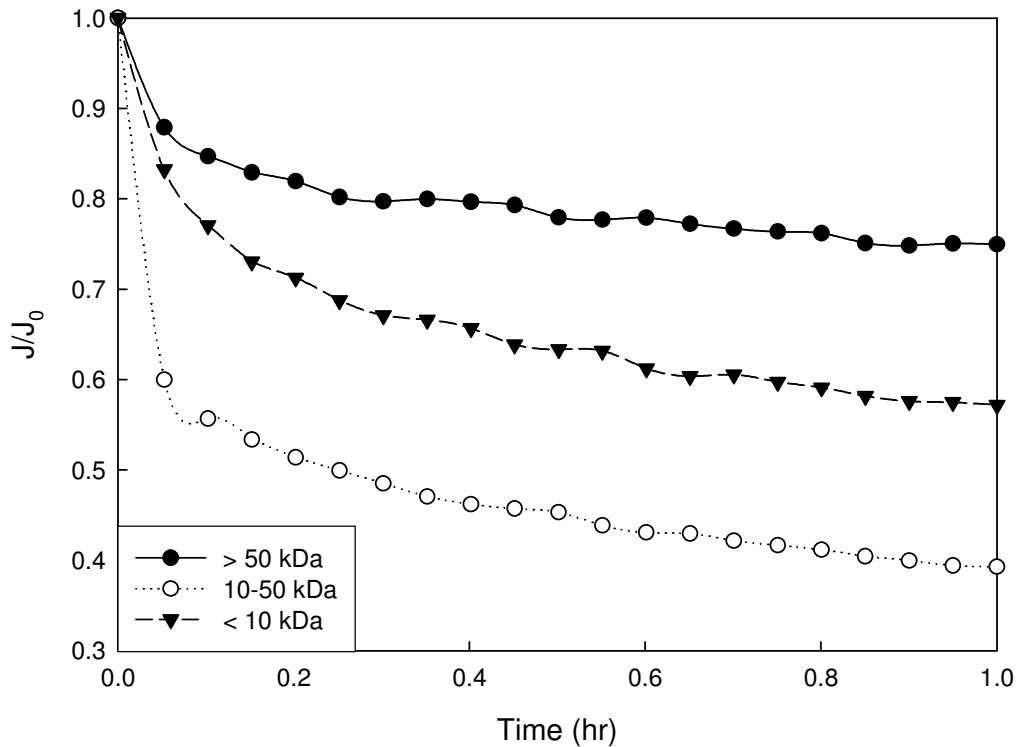


圖4-23 H-1 ~ H-3 群組添加鈣離子於定濃度操作下之薄膜通量變化
(DOC ≃ 5 mg/L, $[Ca^{2+}] = 3.33 \times 10^{-3}$ M, pH=7)

於添加鈣離子部分，H-1 至 H-3 群組之通量衰減嚴重程度依序為 H-2 (60%)、H-1 (40%) 及 H-3 (20%)，與未添加鈣離子之趨勢相同，原因在於鈣離子造成積垢之方式為鈣離子在薄膜與腐植酸分子間形成架橋作用，促使腐植酸分子沈積在薄膜表面形成積垢，因此積垢趨勢會與腐植酸分子大小相關；另一方面 H-3 群組分子量較大，可能含有較多苯環，與鈣離子鍵結情況不佳，反之分子量較小者帶有較多羧酸類官能基可與鈣離子行架橋作用，通量衰減趨勢則較明顯，H-1 群組分子量最小所含羧酸類官能基可能不足以與鈣離子完全行架橋作用，故通量衰減趨勢不如 H-2 群組顯著。

表4-7 H-1 ~ H-3 群組於不同陽離子添加下之 DOC 去除率
(DOC≐5 mg/L, [K⁺]=10⁻² M, [Ca²⁺]=3.33×10⁻³ M, pH=7)

	Metal ions	DOC rejection (%)
H-1 (< 10 kDa)	—	20
	K ⁺	22
	Ca ²⁺	20
H-2 (10 – 50 kDa)	—	43
	K ⁺	39
	Ca ²⁺	33
H-3 (> 50 kDa)	—	89
	K ⁺	66
	Ca ²⁺	80

H-1 至 H-3 各群組之 DOC 去除率差異極大，原因在於實驗所採用薄膜為 30 kDa，因此分子量小於此 MWCO 者則無法有效去除，因此 H-1 群組去除效果最差；此外普遍而言，添加鉀離子會壓縮電雙層使腐植酸溶液通過薄膜孔洞，致使去除率下降；但 H-1 群組添加鉀離子後薄膜易吸附腐植酸，因此使去除率上升；如表 4-7。



第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 單純腐植酸及添加鉀離子之腐植酸於 pH 值為 4 時通量衰減最為嚴重；添加鈣離子之腐植酸通量則隨 pH 值上升而逐漸升高。DOC 去除率大致上與通量衰減程度成正比，亦即通量衰減程度越大。
2. 在腐植酸溶液中添加鉀離子對通量衰減未產生明顯改變，但會造成 DOC 去除率下降。
3. 添加鈣離子於腐植酸溶液，會致使薄膜通量大幅度衰減，但於仍能維持良好之 DOC 去除率。
4. 由 SEM 結果發現，為添加陽離子及添加鉀離子後，薄膜孔洞有縮小之傾向；添加鈣離子之情況下薄膜表面會形成結晶物質。
5. FTIR 之分析結果顯示，添加鈣離子之積垢薄膜表面有大量之羧酸類官能基及雙鍵 (C=C) 存在，顯見薄膜上可能有腐植酸分子存在。
6. 親水性 NOM 所造成之通量衰減大於疏水性 NOM，而天然原水通量衰減程度較其親疏水性之分離顯著。
7. 親水性 NOM 含有較多羧酸類官能基，因此較容易與添加之鈣離子產生架橋作用影響通量，反之疏水性 NOM 主要是由苯環類官能基組成，無法釋出官能基與鈣離子充分鍵結，因此添加鈣離子對其無明顯影響。

8. 分子量介於 10 kDa 至 50 kDa 之間之腐植酸，較容易阻塞薄膜，使通量下降。
9. 添加鉀離子對於不同分子量之腐植酸分子影響有所不同。

5.2 建議

1. 於親疏水性分離實驗中發現親水性 NOM 較容易造成通量衰減，但目前尚未有直接證據可以說明親水性 NOM 造成通量衰減之原因，因此建議可以針對親疏水性之分子量分佈作一研究，進而討論是否為分子量大小之影響。
2. 在此研究當中，無論是人工配置腐植酸溶液或天然原水皆固定進流 DOC 濃度，添加之陽離子濃度亦固定，建議在後續研究中可以採用多種不同濃度之陽離子，探討 NOM 與陽離子之間作用關係。

Reference

- Aoustin E., Schafer A.I., Fane A.G., and Waite T.D. (2001). Ultrafiltration of natural organic matter. *Separation and Purification Technology*, Vol. 22-23, pp. 63–78
- Braghetta Anne, DiGiano Francis A., and Ball William P. (1997). Nanofiltration of natural organic matter: pH and ionic strength effects. *Journal of Environmental Engineering*, pp. 628-641
- Braghetta Anne, DiGiano Francis A., and Ball William P. (1998). NOM accumulation at NF membrane surface: impact of chemistry and shear. *Journal of Environmental Engineering*, pp. 1087-1098
- Carroll T., King S., Gray S. R., Boltom B. A., and Booker N. A. (2000). The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. *Water Research*, Vol. 34, No. 11, pp. 2861-2868
- Fan Linhua, Harris John L., Roddick Felicity A., and Booker Nic A. (2001). Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes. *Water Research*, Vol. 35, No. 18, pp. 4455-4463
- Gaffney Jeffrey S., Marley Nancy A., and Clark Sue B. (1996). Humic and Fulvic Acids. American Chemical Society, Washington, DC
- Huber S. and Frimmel F. (1991). Flow injection analysis of organic and inorganic carbon in the low ppb range. *Analytical Chemistry*, Vol. 63, pp. 2122-2130.
- Hong Seungkwan and Elimelech Menachem (1997). Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, Vol. 132, pp. 159-181
- Howe Kerry J. and Clark Mark M. (2002). Fouling of Microfiltration and Ultrafiltration Membranes by Natural Waters. *Environmental Science and Technology*, Vol. 36, pp. 3571-3576
- Jucker Catherine and Clark Mark M. (1994). Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, Vol. 97, pp. 37-52

- Jacquemet V., Gaval G., Rosenberger S., Lesjean B., and Schrotter J-C. Towards a better characterisation and understanding of membrane fouling in water treatment. Anjou Recherche – Veolia Water, Chemin de la Digue, B.P. 76, 78603 Maisons-Laffitte, France
- Lin Cheng-fang, Lin Tze-yao, and Hao Oliver J. (2000). Effects of humic substance characteristics on UF performance. *Water Research*, Vol. 34, No. 4, pp. 1097-1106
- Lee NoHwa, Amy Gary, Croue Jean-Philippe, and Buisson Herve (2004). Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). *Water Research*, Vol. 38, pp. 4511-4523
- Li Qilin and Elimelech Menachem (2004). Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms. *Environmental Science and Technology*, Vol. 38, pp. 4683-4693
- Nilson J.A. and DiGiano F.A. (1996). Influence of NOM composition on nanofiltration. *Journal of American Water Works Association*, Vol. 88, No. 5, pp. 53-66
- Potts D.E., Ahlert R.C. and Wang S.S. (1981). A critical review of fouling of reverse osmosis membranes. *Desalination*, Vol. 36, pp. 235-264
- Pavia Donald L., Lampman Gary M., and Kriz George S. (2001). Introduction to Spectroscopy 3rd Edition. Thomson Learning
- Ruohomaki Kati, Vaisanen Pasi, Metsamuuronen Sari, Kulovaara Maaret, and Nystrom Marianne (1998). *Desalination*, Vol. 118, pp. 273-283
- Stevenson F.J. (1982) Humus chemistry, Wiley, New York
- Schafer A.I., Fane A.G, and Waite T.D. (2000). Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters. *Desalination*, Vol. 131, pp. 215-224
- Seidel Arza and Elimelech Menachem (2002). Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control. *Journal of Membrane Science*, Vol. 203, pp. 245-255
- Vickerman John C. (2005). Surface Analysis: The Principle Techniques

7th Edition. John Wiley & Sons, USA

Yoon Seong-Hoon, Lee Chung-Hak, Kim Kyu-Jin, and Fane Anthony G. (1998). Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by humic acid in drinking water production. *Water Research*, Vol. 32, No. 71, pp. 2180-2186

Yuan Wei and Zydney Andrew L. (1999). Effects of solution environments on humic acid fouling during microfiltration, *Desalination*, Vol. 122, pp. 63-76

Yuan Wei and Zydney Andrew L. (1999). Humic acid fouling during microfiltration, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 157, pp. 1-12

黃裕傑，腐植酸分子量對薄膜過濾之影響，台灣大學環境工程研究所碩士論文，1997

林子堯，水中腐植質特性對薄膜過濾淨水之影響，台灣大學環境工程研究所碩士論文，1998

