

國立交通大學  
環境工程研究所

碩士論文

預先混凝處理之截留式微過濾薄膜回收  
淨水場砂濾反洗水之研究：膠羽特性影響



**Recovery of Spent Filter Backwash Water by Using  
Dead-end Coagulation-assisted Microfiltration  
: Floc Characteristics Effects**

研究生：李文善

指導教授：黃志彬 博士

中華民國九十六年七月

# 預先混凝處理之截留式微過濾薄膜回收 淨水場砂濾反洗水之研究：膠羽特性影響

研究生：李文善

指導教授：黃志彬 博士

國立交通大學環境工程研究所

## 摘要

在台灣地區淨水場砂濾反沖洗水大多回流至淨水處理單元，常造成一些問題，如加藥量控制不易和產生原蟲及化學物質長期累積，且每當颱風暴雨期間，反沖洗水回流造成水場處理單元負荷過大，為了解決這些問題，本研究將預先混凝反沖洗水再以截流式(Dead-end)微過濾薄膜去除反沖洗水中之懸浮物質，以利過濾水經消毒後可直接作為公共給水；同時探討預先混凝所成的膠羽，其特性對於微過濾薄膜產水率之影響。本研究主要使用新竹第一淨水場反沖洗水，利用 0.5  $\mu\text{m}$  之微過濾薄膜，以固定壓力(0.40 及 0.67 bar)抽真空方式，混凝機制選擇電性補丁、快混電中性點及沉澱掃除三種機制，以及選擇 90%、60% 及 10%  $\text{Al}_b$  含量之混凝劑(PACl-3、PACl-2 及 PACl-1)進行預先混凝處理。

研究結果顯示，預先混凝反沖洗水後經由 MF 過濾，可提升薄膜通量，減低薄膜阻塞的程度以及減低濾餅阻抗。至於出水水質，預先混凝過薄膜濁度及 SS 去除率可達到 99% 以上，DOC 及  $\text{UV}_{254}$  去除率分別為 50~60% 及 65~70%。此外，過膜通量隨著膠羽特性不同而異，當膠羽碎型維度大及膠羽強度強，所形成濾餅阻抗較低且過膜通量較大。不同混凝機制對於薄膜通量提升順序為電性補丁(EPE) > 電性中

和之電中性點(CN) > 沉澱掃除(SW), 而不同聚合鋁( $Al_b$ )含量混凝劑對薄膜通量提升順序為 PACI-3 > PACI-2 > PACI-1。對於薄膜阻塞機制, 過濾阻抗以濾餅阻抗為主, 其佔總阻抗之 75~95%, 隨混凝劑及混凝機制不同而異。由結果可知, 混凝形成之膠羽特性將會影響薄膜上濾餅的特性, 且進一步影響過膜通量及薄膜阻塞行為。

關鍵詞：反沖洗水、薄膜、預先混凝處理、膠羽特性



# **Recovery of Spent Filter Backwash Water by Using Coagulation-assisted Microfiltration**

## **: Evaluation of Floc Characteristics Effects**

Student : Wen-Shan Lee

Advisors : Chihpin Huang

**Institute of Environmental Engineering**

**National Chiao Tung University**

### **Abstract**

Spent filter backwash water (SFBW) is recycled into previous water treatment units for most water treatment plants (WTP) in Taiwan. The water treatment plants often encounter problems such as difficult control of optimal coagulant dosage and accumulated amounts of protozoa and chemical substances existed in SFBW.

In order to solve these problems, the recovery of SFBW was facilitated by MF after the pre-coagulation process. The goal of this study is to investigate the effects of floc properties on membrane flux and the water quality of the filtrate. The SFBW was collected from a local WTP in Taiwan. A bench-scale MF (0.5µm) was set up to simulate a full-scale filtration of the SFBW. The trans-membrane pressure was controlled at 0.4 and 0.67 bar by a suction pump. The pre-coagulation conditions produce different floc properties. The different pre-coagulation mechanisms of electrostatic patch effect (EPE), charge neutralization (CN), and sweep flocculation (SW) were investigated to realize their effects on the formed cake sand PACl coagulants with three different contents of polyaluminum species ( $Al_b$ ) were used to produce different floc properties in this study.

The results have showed that the pre-coagulation process can enhance membrane flux and reduce specific cake resistance for multiple filtrations. Ordering membrane flux performance from most effective to least effective was EPE, CN, SW. Regarding floc properties made of coagulants with different content of  $Al_b$  (PACl-1, PACl-2 and PACl-3), Ordering membrane flux performance from most effective to least effective was PACl-3, PACl-2, PACl-1. The higher membrane flux was caused by the smaller sizes and greater strength flocs which produced more porous cake and lowered specific cake resistance. Regarding the water quality of filtrate, the removals of turbidity, DOC and  $UV_{254}$  were up to 99%, 50% and 65% respectively. As for filtration resistances, the cake

resistance ( $R_c$ ) was the main portion ( $>75\%$ ) of total resistance ( $R_t$ ). The floc properties make influence on cake properties, and then impact performances of membrane flux and fouling.

**Key words : Spent filter backwash water (SFBW) 、 Membrane Filtration 、  
Coagulation**



## 誌謝

「光陰似箭，歲月如梭」，當我在寫此文時，才驚覺兩年時間就這樣過去了。而這兩年的研究所生活，承蒙恩師黃志彬 教授及袁如馨 教授的教導，使學生不論是在學術研究上還是做人處事上都受益良多，在此致上學生最深的謝意。而在口試期間，感謝劉志成 教授及李篤中 教授百忙之中還撥空前來參加學生的論文口試，並提供寶貴的建議及指導，使的學生論文能夠漸趨完善，在此一併致上深深的謝意 (吳 2006)。

兩年的研究生生活，要感謝的人很多，首先感謝黃志彬 老師對於我這兩年內的照顧及研究上的指導，特別是傳授我報告及計畫書的撰寫方式，語句邏輯及用法，真的受益良多。也謝謝袁如馨 老師，讓我在門下做了兩年的食客，吃了不少好料，卻沒幫到什麼忙。感謝高雄大學連興隆 老師，教導我正確的求學態度及研究精神，讓我可以不斷的進步。感謝林志麟 學長把鋁鹽混凝的功力毫不保留的傳授給我，讓我成為台灣最懂鋁鹽混凝的碩士生，感謝文彬、惠玲、靖宜、育俊 學長姐，對於我論文上的指導及日常生活的關心慰問，以及容忍我沒大沒小的嬉鬧玩笑。當然與我攜手努力的夥伴，昭瑩與淑芬，這兩年謝謝你們的陪伴與鼓勵，我們才能一起成長至今。還有感謝最可愛活潑學弟妹們，嘉玲、璧如、靜逸、奕甫，平時一起談天打鬧，讓我有一個快樂的學習環境及充滿歡笑的生活。

最後感謝家人這一路求學階段的支持，僅完成碩士學業雖可能有負於您的期望，但您的關愛與責備都是我完成此論文之原動力。在此，將完成此論文之喜悅與曾幫助我的人一同分享，一起經歷人生的成長 (陳 2004)。

謹誌  
九十五年盛夏  
于 風城

## 目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
誌謝	V
目錄	VI
圖目錄	VIII
表目錄	X
第一章 研究緣起及目的	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	2
第二章 文獻回顧	3
2.1 反沖洗水來源及特性	3
2.1.1 反沖洗水來源	3
2.1.2 反沖洗水水質與特性	3
2.1.3 反沖洗水之處理現況	6
2.2 反沖洗水處理技術	8
2.2.1 薄膜處理	8
2.2.1.1 薄膜分類	9
2.2.1.2 薄膜之質量傳輸	9
2.2.1.3 薄膜之通量衰減	10
2.2.1.4 薄膜程序處理反沖洗水之相關研究	14
2.2.2 其他	16
2.2.3 預先混凝處理結合薄膜過濾程序	18
2.3 鋁的水化學特性及聚合鋁物種( $Al_b$ )之混凝機制	20
2.3.1 鋁的水化學特性	20
2.3.1.1 鋁的水解特性	20
2.3.1.2 鋁的聚合特性	21
2.3.2 聚合鋁物種分析法及混凝特性	23
2.3.2.1 水中鋁型態之分類及分析方法	23
2.3.2.2 聚鋁物種之特性	24
第三章 實驗設備、材料及方法	27
3.1 實驗水樣	27
3.2 實驗藥品	27
3.3 實驗設備與裝置	29
3.3.1 水質分析設備	30
3.3.2 截流式微過濾薄膜裝置	32









## 第一章 研究緣起與目的

### 1.1 研究緣起

反沖洗廢水為淨水場主要的廢水來源，約佔當天所產清水量之2-10%。若可回收反沖洗廢水且進一步處理使之符合飲用水標準，使清水產量提升，為理想的處理方式，所以目前多將反沖洗廢水回流至上游單元處理，此回流處理恐會造成諸多問題，過濾本為一濃縮累積單元，將反沖洗廢水做回流會造成污染物的累積問題，其中以原蟲的問題最受大眾關注，故有效且安全的回收反沖洗廢水為相當重要的課題。



目前國外對於反沖洗廢水的處理方法主要有薄膜處理、空氣浮除、混凝沉澱等，如考量處理單元面積及處理後水質之安全性，以薄膜技術處理反沖洗廢水最佔優勢，薄膜處理佔地小，且過濾水質優，對於有缺水問題且面積狹小的台灣，薄膜處理反沖洗廢水為相當合適的方法。

實場上薄膜處理後之水質佳，故過膜後水質不是薄膜處理所遭遇的主要問題，過膜的產水量及薄膜操作的使用壽命為操作考量所在，薄膜為耗材且操作單價較高，為薄膜處理之主要花費，故延長薄膜使用壽命，減少不可回復性的阻塞相當重要。已有許多研究指出預先混凝處理後過薄膜可增加過膜通量且可延長薄膜使用壽命，但仍有一些

文獻指出預先混凝處理造成薄膜阻塞更加嚴重，因此預先混凝過處理對薄膜通量之影響仍需進一步的探討，以便瞭解如何進行前處理使薄膜使用效率提升。

反沖洗廢水濁度高，經由混凝/膠凝後形成大量的膠羽，容易在膜上形成 cake layer 厚層，故此時薄膜通量決定於 cake filtration 的通量，故薄膜處理有大量膠羽存在的廢水時，形成 cake layer 的膠羽特性對於處理通量影響甚大，因而探討前混凝處理所成之膠羽特性著實重要。

## 1.2 研究目的

本論文主要的研究目的為探討反沖洗廢水經由預先混凝處理後形成膠羽之強度及結構對於薄膜使用效率（薄膜通量及使用壽命）的影響，針對不同混凝機制形成的膠羽特性作進一步探討，了解不同混凝機制造成膠羽特性上之差異對於薄膜通量大小的影響。

## 第二章 研究背景及文獻回顧

### 2.1 反沖洗水來源及特性

本研究採取於新竹第一淨水場砂濾反沖洗水，其來源與特性詳述於下：

#### 2.1.1 反沖洗水來源

淨水場之淨水程序中，砂濾池單元為普遍固液分離處理方式，主要是利用過濾單元中的濾料顆粒將水流中的微粒，例如微生物、黏土等加以攔除、吸附、阻隔以達成淨水之目的。當這些受攔除的微粒累積到一定程度，影響到砂濾池的正常操作（水頭損失過大或是過濾通量降低），便需進行反沖洗程序。反沖洗程序主要分為水洗、氣洗及水氣合併清洗等，以水洗而言，一般淨水場將處理後的清水，以反向沖洗（與過濾方向相反）的方式，將其累積的微粒物質從濾料間沖洗出來，而此包含這些累積微粒的廢水便稱為反沖洗水。反沖洗水為淨水場主要的廢水來源，而反沖洗水的水量通常又因濾床的濾速和反沖洗時間有所不同，一般濾床反洗速率約為濾速的 10~20 倍，反洗時間約為 10~20 分鐘，故反沖洗水水量約佔淨水場總產生清水的 2~10%，平均約佔 2.5% (Environmental Engineering and Technology, 1999)。

#### 2.1.2 反沖洗水水質與特性

因當地氣候、原水水源、處理流程或操作方法有所不同而導致其水質上差異，故反沖洗水水質會隨著不同的淨水場而有所變化。砂濾池具有累積污染物的特性，因此反沖洗水往往含有高濃度的污染物。在國外統計資料，AWWA(American Water Works Association)的調查報告指

出，反沖洗水一般主要組成有鐵或鋁的氫氧化物、細微黏土顆粒、化學物質、微生物和濾料等，pH 約介於 7.2~7.8，BOD 約 2~10 mg/L，COD 約 28~160 mg/L，DOC 為 0.8~191 mg/L<sup>(AWWA, 1999)</sup>。且研究指出砂濾池在反沖洗過程最初 1 分鐘所產生之反沖洗水濁度高達 100 NTU 至 1000 NTU 以上，然後在 2~3 分鐘後濁度快速下降至 10 NTU 至 65 NTU，濁度依淨水場操作條件不同而有所變動，平均 pH 約為 7.5~8.2，DOC 位於 1.79~3.56 mg/L，而其總懸浮固體物含量約在 46 mg/L 至 384 mg/L<sup>(Adin et al., 2002)</sup>。Kawamura (2000)則指出對於傳統淨水場所產生之反沖洗水濁度大約為 150 NTU 到 250 NTU。此外 AWWARF(American Water Works Association Research Foundation)曾針對美國地區 25 座淨水場之原水和未處理之反沖洗水進行調查，報告中指出反沖洗水中梨形鞭毛蟲 (*Giardia*) 和隱孢子蟲 (*Cryptosporidium*)的濃度分別較原水高出 16 倍及 21 倍，在溶解性有機碳和鋅的濃度則較原水高出 3 倍，而在總三鹵甲烷(TTHMs)的濃度甚至高出原水 92 倍<sup>(EPA, 2002)</sup>。國內相關的反沖洗水水質資料，楊氏 (2005)曾對國內長興淨水場及雙溪淨水場之反沖洗水進行研究，研究中指出長興淨水場之反沖洗水 pH 約介於 6.8~7.37，鹼度約為 30 mg/L CaCO<sub>3</sub>，溶解性化學需氧量為 1~32 mg/L，溶解性有機碳濃度為 0.5~3.3 mg/L，而濁度和總懸浮固體物濃度分別為 550~1250 NTU 及 281~1430 mg/L。雙溪淨水場的部分，除了濁度和總懸浮性固體物濃度和長興淨水場有顯著的差異外，在酸鹼值、鹼度和總溶解性有機碳濃度等性質變動不大，其反沖洗水濁度約在 55~57 NTU 之間，總懸浮固體物濃度平均約為 137~193 mg/L，均比長興水廠之反沖洗水來的低。黃氏(2005)則對新竹第一淨水場、桃園平鎮淨水場、台北板新淨水場、台中鯉魚潭淨水場、台中豐原淨水場及高雄坪頂淨水場之反沖洗水進

行長期調查，報告中指出六水場反洗水水質，於表 2-1，pH 介於 7.3 至 7.8 之間，以鯉魚潭淨水場之反洗廢水 pH 最高為 7.8，平鎮及板新反洗廢水為最低 7.3，可知此六場反洗廢水 pH 介於中性範圍。就濁度來看，濾池達到既定的濾程後進行反沖洗之廢水濁度大多小於 1000 NTU，但就坪頂水場而言，因原水濁度較高，故其濾池達到濾程進行反洗時，造成反洗廢水濁度也較高，達 1188 NTU。以 VS/SS 來看，除了坪頂淨水場之外，其餘水場 VS/SS 介於 0.5 左右 (0.4 至 0.6)，而坪頂淨水場則較低為 0.25，坪頂淨水場反洗廢水有機顆粒含量較低，而 DOC 以及  $UV_{254}$  而言，六個水場反洗廢水之 DOC 值很接近，介於 1.4 至 2.5 mg/L 之間， $UV_{254}$  差異較大，其值以新竹第一淨水場反洗廢水最高為 0.0281，以平鎮與坪頂最低為 0.007， $UV_{254}$  代表含雙鍵有機物之含量，然而以薄膜的材質大多為疏水性，易攔除吸附雙鍵有機物，造成薄膜阻塞，所以廢水中  $UV_{254}$  的含量變化有需要了解，就 SUVA 值來說，當大於 4 時，代表水中多為疏水性大分子，容易被混凝去除，其值介於 2 到 4 代表為親疏水性混合，若是 SUVA 值小於 2，則多為親水性分子，不易以混凝去除 (Chow et al., 1999)。就採樣的六個水場來看，唯有鯉魚潭水場之反洗廢水 SUVA 值大於 2，其他淨水場 SUVA 值均小於 2，可知前混凝處理對於其他五個水場之反洗廢水，效果有限。至於界達電位，其值以鯉魚潭之反洗廢水最低，為 -16.4，影響界達電位的因素有 pH、VS 及 DOC 含量，鯉魚潭反洗廢水之有機物含量較高，其界達電位也相對有較高的負電性。最後由 SVI 可了解六個水場反洗廢水的顆粒沉降性，發現平鎮及坪頂反洗廢水顆粒沉降性較好，其 SVI 均為 12.6，而鯉魚潭及板新的反洗廢水之 SVI 則分別為較高的 72.7 及 81.9。故由上述之調查可知，國內反沖洗水質和國外水質仍有一些差異。

### 2.1.3 反沖洗水之處理現況

我國目前放流水標準規定自來水廠放流水之懸浮固體濃度不得大於 50 mg/L，化學需氧量不得大於 100 mg/L，此類廢水將無法直接排放，需經過適當的處理或回收。

目前國內處理現況，中華民國自來水協會曾針對台灣地區 23 座出水量大於 40,000 CMD 的淨水場之濃縮池上澄液、污泥脫水廢水、砂濾反沖洗水等三股廢水處理現況進行調查，在反沖洗水部分，其報告中指出有 21 座淨水場對反沖洗水進行回流處理，其餘兩座則直接排至污泥塘，詳細如表 2-2 所示。<sup>(黃, 2005)</sup>

國外處理現況相較於我國對反沖洗水管制較不明確，美國環保署於 1996 年之安全飲用水法修正案規定淨水場必須回流反沖洗水至上游處理單元，進行回收再利用，而根據美國自來水協會(AWWA)於 1998 年曾對美國境內 335 個淨水場進行反沖洗水回流普查，發現有 83% 的淨水場回流反沖洗水至進水口，11% 至初沈池，4% 沈澱池，另有 2% 至過濾單元前。<sup>(Arora et al., 2001)</sup>

然而，回流反沖洗水至淨水場上游單元，會面臨潛在負面的問題，如前加氯及混凝劑加藥量不易控制之問題，及後續處理單元所造成的水力衝擊需考量，特別是颱風及暴雨期間處理單元之水力負荷，以及原蟲、微生物及化學物質累積問題，其濃度可能超出既有的污染物去除限制。

亦有研究指出只要將反沖洗水迴流量控制在 10% 以下，對飲用水安全不造成的影響<sup>(Edzwald and Tobiason, 2002)</sup>。Tobiason et al.(2003)研究亦發現反沖洗水迴流率在 10%~40% 並不會增加過濾池出流水的固體物量，即在此情況下迴流反沖洗水對淨水程序影響不大。有鑑於回流反

沖洗水會對水廠操作產生不良影響，美國環保署於 2001 年進一步制訂了規範淨水場反沖洗水回流法則 (Filter Backwash Recycling Rule)<sup>(US EPA, 2002)</sup>。其目的主要在減低反沖洗水回流處理時對原本水廠之處理效能之影響，另外，也將加強控制反沖洗水回流時所產生隱孢子蟲累積問題，以確保供水之安全<sup>(US EPA, 2002)</sup>。

從未來趨勢來看，對於反沖洗水之管制將會越來越嚴格，主要在於反沖洗水中所含之高濃度污染物和高濃度微生物，特別是梨形鞭毛蟲和隱孢子蟲。因此如何在不影響供水安全之前提下，能夠有效回收利用此股水，已成為重要之課題，特別是對於水資源匱乏之國家。

表 2-1 各水場反洗廢水水質 (黃，2006)

水質參數	新竹第一 淨水場	板新 淨水場	鯉魚潭 淨水場	豐原 淨水場	平鎮 淨水場	坪頂 淨水場
水場地點	新竹	台北縣	台中縣	台中縣	桃園縣	高雄縣
水源	頭前溪下游 地表川流水	大漢溪 及三峽河	鯉魚潭水庫 備用大安溪	大甲溪	石門水庫	高屏溪
pH	7.7	7.3	7.8	7.7	7.3	7.6
濁度 (NTU)	344	133	681	848	820	1188
SS(mg/L)	326	122	620	880	548	1019
VS(mg/L)	193	53	386	366	221	262
DOC (mg/L)	2.47	2.01	2.021	1.459	1.21	1.41
UV <sub>254</sub> (cm-1)	0.0281	0.0162	0.067	0.0102	0.007	0.0071
SUVA (L/mg · m)	1.13	0.81	3.32	0.7	0.58	0.5
界達電位 (mV)	-10.8	-1.2	-16.4	-5.3	-2.5	-8.1
CST(sec)	11.4	19.1	11.4	13	19.5	18.2
SVI	45.9	81.9	72.7	59.4	12.6	12.6

表 2-2 台灣地區淨水場反沖洗水處理狀況 (黃, 2005)

回流廢水種類	有回流之狀況之水廠數		無回流之狀況之水廠數	
反沖洗水	分水井	2	污泥塘	2
	原水端	8		
	混凝池	7		
	膠凝池	2		
	沈澱池	1		
	廢水池	1		

## 2.2 反沖洗水處理技術發展概論

反沖洗水之處理程序主要包含了固體物的分離和微生物的去除。目前有好幾個方法已被廣泛的使用在反沖洗水之回收處理上：薄膜處理、空氣浮除、砂濾、沈澱和混凝沈澱等，對於反沖洗水中之濁度和懸浮固體物皆有一定去除效果。以下將對各個處理技術作進一步的介紹。

### 2.2.1 薄膜處理

利用薄膜程序進行水及廢水處理，目前已成為世界各國積極研究之課題，主要的原因在於薄膜程序相較於傳統分離法具有所需土地面積小、化學藥劑使用量少、污泥產量少、極佳的固體分離效率且出流水質良好、穩定等優點，目前已廣泛使用在硬水軟化、海水淡化及廢水回收等方面。

### 2.2.1.1 薄膜分類

薄膜種類可依孔徑大小不同分為多孔性薄膜(porous membrane)及非多孔性薄膜(nonporous membrane)兩種，其作用機制亦有所不同。多孔性薄膜主要以顆粒篩除(size exclusion)機制或是空間篩除(steric exclusion)為主，如同篩網的薄膜表面，能將大於薄膜孔徑的顆粒物質及微生物阻隔於薄膜表面上，無法通過薄膜，所以主要用於去除水中的微粒物質及原蟲，此種薄膜有 MF、UF 等。非多孔性薄膜主要藉由溶液的擴散作用(solution diffusion)和薄膜的電荷排斥(charge repulsion)進行分離，可去除水中小分子有機物和離子，NF、RO 屬此種薄膜<sup>(AWWA, 1989)</sup>。小於 NF 孔徑之薄膜 (NF 及 RO)其篩除效率受到薄膜電性影響相當大。以薄膜操作依過濾方式可分類為截流式過濾(dead-end filtration)和掃流式過濾(cross-flow filtration)兩種，其中截流式過濾可以低壓操作及利用前處理程序改善薄膜阻塞問題。而掃流式過濾需在高壓下進行，導致較高的能量損耗和維修費用<sup>(krulik et al., 2001; Lee et al., 2003)</sup>。

### 2.2.1.2 薄膜之質量傳輸

對於壓力差為 $\Delta p$ 之多孔性薄膜通量 $J$  ( $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )可以由達西定律(Darcy's law)之修改式來表示：

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p}{\mu R_t} \quad (1)$$

式中  $A$  為薄膜過濾面積( $\text{m}^2$ )； $\Delta p$  為透膜壓差(transmembrane pressure；TMP)(Pa)； $R_t$  為薄膜總阻抗( $\text{m}^{-1}$ )。對於 MF 薄膜而言，因其過濾機制是以顆粒篩除為主，因此過濾過程中薄膜之總阻抗主要由

薄膜初始之阻抗、濾餅之阻抗和積垢現象之阻抗所造成，故(1)式可改寫為

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c + R_f)} \quad (2)$$

式中  $R_m$ (intrinsic membrane resistance)為薄膜本身初始之阻抗 ( $m^{-1}$ )； $R_c$ 為薄膜表面濾餅之阻抗； $R_f$ 為薄膜因不可逆吸附(irreversible adsorption)和孔洞阻塞(pore blocking)之積垢現象所產生的阻抗 ( $m^{-1}$ )。(Lee *et al.*, 2000)

(2)式可改寫為(3)式

$$\frac{J}{\Delta p} = \frac{1}{\mu(R_m + R_c + R_f)} \quad (3)$$

$J/\Delta p$  定義為比通量(specific flux)<sup>(Braghetta *et al.*, 1997)</sup>，代表每單位透膜壓力所產生之通量。在 MF 薄膜操作中，有機或無機物質將會吸附或沈澱於薄膜孔洞上，導致薄膜積垢，同時， $R_f$  將會增加； $J/\Delta p$  將會下降。故比通量也可間接用來表示薄膜之積垢狀況。

此外，原水之溫度變動亦會影響薄膜之通量，以  $20^\circ C$  下之通量為參考值，則  $T^\circ C$  時的通量可用(4)表示<sup>(Braghetta *et al.*, 1997)</sup>

$$J(20^\circ C) = J(T)e^{-0.024(T-20)} \quad (4)$$

### 2.2.1.3 薄膜之通量衰減

隨著薄膜操作時間的增加，水中所含的膠體顆粒或溶解性物質將會吸附於薄膜孔隙內層，使孔隙受壓縮而改變其原有效半徑；另外大顆粒物質將會阻塞孔洞，導致薄膜有效過濾面積減少，當更多物質沈

積於薄膜表面或孔隙時，便會在薄膜表面形成濾餅，使欲通過薄膜之溶液受阻，因而降低產水率。

對 UF、MF 薄膜操作而言，造成薄膜通量顯著衰減之主因有吸附阻塞(adsorption)、孔徑阻塞(pore blocking)和薄膜表面濾餅的形成(cake formation)，如圖 2-1 所示<sup>(Hong et al., 2005)</sup>。

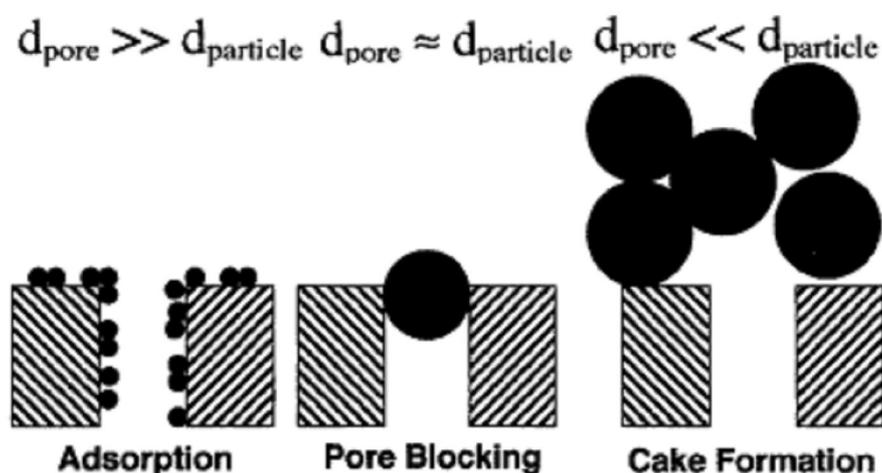


圖 2-1 造成 MF 和 UF 薄膜操作通量衰減之因素<sup>(Hong et al., 2005)</sup>

濾餅阻抗  $R_c$ 、濾餅比阻抗  $\alpha$  (每單位厚度濾餅之阻力， $m \cdot kg^{-1}$ ) 和薄膜表面沈積的濾餅之質量  $M$ ，可以下式表示：

$$R_c = \frac{\alpha M}{A_m} = \frac{\alpha V C_b}{A_m} \quad (5)$$

式中  $A_m$  代表薄膜的面積； $V$  表累積之過濾液體積； $C_b$  為顆粒之濃度； $\alpha$  為濾餅之比阻抗，一般來講濾餅之比阻抗可藉由實驗決定，在  $TMP(\Delta p)$  固定之條件下利用 (6) 式求出，另外也可利用 Kozeny-Carman 公式來求出比阻抗之理論值，如 (7) 式所示<sup>(Lee et al., 2000)</sup>：

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_m}{A_m \Delta P} + \frac{\alpha \mu C_b}{2A_m^2 \Delta P} V \quad (6)$$

$$\alpha_c = \frac{36K(1 - \epsilon_c)}{\rho_p d_p^2 \epsilon_c^3} \quad (7)$$

式中  $\epsilon_c$  為濾餅之孔隙率(porosity)； $\rho_p$  為沈澱顆粒之密度； $d_p$  為沈澱顆粒直徑； $K$  為 Kozeny 經驗常數，約為 5 (Brinkman et al. 1948)。由 (7) 式可知當沈澱於薄膜表面顆粒粒徑越小時，其濾餅所造成之阻抗將會越大，若濾餅主要由大顆粒組成則其濾餅阻力將會較小，能獲得較佳之產水率。對 MF 和 UF 薄膜操作而言，濾餅本身可視為保護薄膜被小顆粒阻塞的防禦裝置，用以去除水中之小顆粒，但隨時間增加，顆粒會逐漸累積在薄膜表面上，濾餅將會逐漸增厚，而濾餅阻力也會隨時間而增大 (Boerlage et al., 1998)。Hong et al. (2005) 指出濾餅阻力對 MF 和 UF 應用於淨水或廢水處理而言，為主要影響濾液通量之因素。

而決定 specific cake resistance 可由以下推導而得 (Lee et al. 2005.)

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} \quad (8)$$

(8) 式由 (2) 式假設  $R_f$  為 0 所得，忽略薄膜阻塞造成的阻抗，

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} = J_0 \quad (9)$$

當總阻抗僅有薄膜的阻抗時 ( $R_c = 0$ )，此時通量 ( $J$ ) 為清水通量 ( $J_0$ )，

$$R_c = \frac{1}{\mu} \left[ \frac{\Delta P}{J} - \frac{\Delta P}{J_0} \right] \quad (10)$$

將 (9) 式代入 (8) 式經由數學移項可得 (10) 式

$$\alpha_c = \frac{A}{\mu C V} \left[ \frac{\Delta P}{J} - \frac{\Delta P}{J_0} \right] \quad (11)$$

最後將 (5) 式代入 (11) 式求出計算比阻抗之公式

對於較高濁度的廢水，於薄膜處理中會形成一層濾餅 (cake) 在薄膜表面上，然而濾餅的性質與結構會直接影響薄膜通量效率，若濾餅的孔隙率較高，則濾餅的比阻抗較低，濾餅的過濾通量則較高，反之濾餅的孔隙率較低，則濾餅的比阻抗就會提高，造成濾餅過濾通量降低。然而孔隙率為影響濾餅比阻抗重要因子，可由(7)式計算出，但是(7)式本為理論計算式，且求得濾餅比阻抗即可，無須以相同公式求出孔隙率，又礙於無法直接於實驗中量測濾餅的孔隙率，故 Chudacek et al. 於 1984 年提出壓縮性指標 (compressibility index) 的觀念如下：

$$\alpha = \alpha_0 \Delta P^n \quad (12)$$



$\alpha_0$  單位壓力下濾餅比阻抗 (m/kg-bar)

$n$  濾餅壓密係數.

$\alpha$  濾餅比阻抗. (m/kg)

$\Delta P$  過膜壓力 (bar).

壓縮性指標亦指濾餅的壓縮性，若是濾餅的壓縮性指標較大，則代表其濾餅較為緊實，且孔隙率較小，故濾餅的比阻抗較大，cake filtration 較差，反之濾餅之壓縮性指標較低，則代表濾餅較不壓密，故孔隙率較大且濾餅的阻抗較低，導致 cake filtration 較佳。

除了薄膜表面上濾餅形成的阻力，原水中之顆粒粒徑與薄膜孔徑大小接近或較小時，更容易造成薄膜過濾孔洞內的阻塞，造成薄膜有效過濾面積急速減少，使薄膜阻力快速增加，減低過膜通量，此種現象稱為孔徑阻塞，且其過濾速度的衰減與過濾時間成反比關係<sup>(Le and Howell *et al.*, 1984)</sup>。

原水中所含之物質吸附或沈積於薄膜孔隙中，導致薄膜有效孔隙面積比例變小，稱為吸附性阻塞<sup>(Fan *et al.*, 2001)</sup>；而此種積垢多為有機物造成之阻塞，難以去除，因此薄膜阻力相對增大。一般來講，吸附性阻塞多為腐植酸或其它天然有機物造成，常會吸附在薄膜上及孔徑中造成薄膜變性孔徑阻塞進而導致通量下降。此外，由於吸附性阻塞多為有機物所造成，因此有機物及薄膜表面所帶電荷會影響積垢產生情形。一般用於淨水或廢水處理的醋酸纖維膜、陶瓷膜及薄層複合膜表面皆帶有部份陰離子，通常薄膜親水性較佳者其膜面上之電位密度亦較高。另一方面，由於疏水性作用會使累積於薄膜表面之天然有機物增加，造成吸附性阻塞提高。過去研究顯示，以親水性薄膜處理湖水時，其薄膜阻塞現象較疏水性薄膜要來得低，而薄膜之疏水性較大者其吸附性阻塞現象也較易發生。

#### 2.2.1.4 薄膜程序處理反沖洗水之相關研究

在國外，薄膜程序已被廣泛的使用在反沖洗水處理上，因薄膜能夠提供屏障來將微粒物質阻隔在薄膜表面，處理後的水質佳。在反沖洗水處理上常用的薄膜種類有 MF 和 UF，Vigneswaran *et al.*(1996)採用掃流式 MF 薄膜操作，發現在長期操作下，配合適當的反洗，將可

維持一定比率之產水率。而 Willemse 及 Brekvoort (1999) 則採用截流式 UF 薄膜回收反沖洗水，結果指出其動力成本將較掃流式操作減少 34%，且回收率可達 93%。國外許多薄膜模場或實廠操作的資料顯示，反沖洗水經薄膜處理後，可有效去除濁度、總懸浮固體物和微生物等物質，處理後水質可達歐盟的飲用水水質標準，基於更安全的考量則可於薄膜後加設 UV 消毒，消毒後可直接作為公共給水使用 (Vos *et al.*, 1997; Dotremont *et al.*, 1999)；國內方面，黃氏 (2006) 利用實驗室規模之截流式 MF 薄膜系統進行反沖洗水處理，結果(表 2-3)指出不論是採用孔徑為 0.5  $\mu\text{m}$  之 MF 薄膜進行過濾，過濾水於濁度、大腸桿菌和總菌落數方面可達我國飲用水水質標準。

表 2-3 水場砂濾反沖洗廢水過膜後水質



	新竹第一	板新	鯉魚潭	豐原	平鎮
pH	7.6	7.3	8.2	8.32	7.7
濁度 (NTU)	0.17	0.15	1.27	1.2	0.9
SS (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND
DOC (mg/L)	2.4	1.44	1.73	1.071	1.02
UV254 (cm-1)	0.0246	0.0153	0.0235	0.0079	0.0066
大腸桿菌 (CFU/100mL)	0	0	0	0	0
總菌落數 (CFU/mL)	100	75	125	100	95

## 2.2.2 其他

對於其他回收反沖洗廢水之方法，如空氣浮除法、沉澱或是混凝沉澱方法等，簡介如下：

### 溶解空氣浮除

溶解空氣浮除法(dissolved-air flotation ; DAF)普遍使用在傳統淨水流程中取代重力沈澱池及廢水處理中作為污泥濃縮單元，在處理淨水場砂濾反沖洗水方面也已廣泛地被使用。

DAF 程序，主要利用高壓將氣體注入水中，使之過飽和，隨即在室壓下放出溶解氣體，產生細小氣泡與反沖洗水顆粒接觸，密度小於水之凝集物則自動從池中溢流出去。

一般對於處理含有低密度顆粒、低固含量或高氫氧金屬物質之反沖洗水較適合使用溶解空氣浮除法來進行<sup>(楊, 2005)</sup>。

Cornwell *et al.*(2001)於模場之研究中，發現當反沖洗水濁度為 30~300 NTU 時加藥經溶解空氣浮除法處理後，濁度可降到 1~2 NTU。DAF 對於反沖洗水中之總有機碳、鐵和鋁亦有良好去除效果，去除率分別可達 87%、98%、99%，惟對錳的去除率較差，僅有 20%；此外於模場操作中分別利用 DAF 及薄板沈澱池(lamella sedimentation)處理反沖洗水，指出 DAF 對於隱孢子蟲及梨形鞭毛蟲之平均去除率分別可達 2.4 log 和 2.1 log；而薄板沈澱池之去除率分別只有 1 log~1.2 log 和 0.91 log~1.1 log<sup>(Edzwald *et al.*,2001)</sup>。因為 DAF 在粒徑範圍大於 2  $\mu\text{m}$  之顆粒去除率最大可達 92%，因此對於直徑較大之梨型鞭毛蟲(5~10  $\mu\text{m}$ )和隱孢子蟲(3~5  $\mu\text{m}$ )有良好之去除效果 (Bourgeois *et al.*, 2004)。

## 沈澱

沈澱單元主要藉由重力分離來去除固體物或微生物。一般的反沖洗水中之顆粒物質沈降性佳，若作經濟的考量，沈澱處理為合適的選擇。Bourgeois *et al.*(2004)的研究指出對於含低密度金屬氫氧化物膠羽之反沖洗水，若採用沈澱處理效果不佳，可使用陽離子助凝劑膠凝後沈澱，效果較佳。此外沈澱池操作在低溢流率的情況可增加濁度和原蟲的去除率外，對於消毒副產物也有較好的去除效果(EPA, 2002)。

## 混凝沈澱

混凝/膠凝過程可概分為三個階段，當混凝劑加入水中形成混凝作用基，接著混凝作用基與水中穩定之微粒結合，最後將已去穩定之膠體微粒相互進行碰撞產生較大粒徑之聚集體在後續沈澱單元去除(Benefield *et al.*, 1982)。

一般反沖洗水之顆粒多為黏土和金屬氧化物顆粒，多屬不穩定顆粒，採混凝沈澱處理可促進處理的效果(Cornwell and MacPhee, 2001)。反沖洗水中懸浮固體顆粒粒徑大都位於 2~15  $\mu\text{m}$ ，藉由混凝作用促使顆粒放大，提高沈澱單元之效率(Edzwald and Tobiason, 2002)。Adin *et al.*(2002)在反沖洗水處理之模廠實驗中，進行預沈澱處理後，再添加明礬進行混凝處理，由於大顆粒已沈澱去除，剩下不易沈澱之小顆粒將藉混凝作用後沈澱去除，如此能減少混凝劑之加藥量。在國內，楊氏(2005)曾對長興淨水場和雙溪淨水場之反沖洗水進行混凝處理，研究中分別使用多元氯化鋁和明礬作為混凝劑，對於反沖洗水皆有良好的濁度去除效果，若能使用適當的高分子絮凝劑搭配混凝劑，可加強對反沖洗水中濁度及有機質的去除效果，並可減少混凝劑所需之加藥量。

### 2.2.3 預先混凝處理結合薄膜過濾程序

許多研究已指出，混凝前處理可以提升薄膜通量提高薄膜使用效率 (Jack et al., 1998 and Carroll et al., 2000)，前處理可改變原水中污染物組成狀況減低薄膜負荷，超作良好時可增加薄膜通量及延緩積垢現象發生之功能，預先混凝可將在薄膜表面小顆粒聚集成較大的顆粒，使濾餅有較大之孔隙率，增加薄膜通量 (Pikkarainen et al., 2004)。此外，在原水中添加混凝劑混凝沈澱後結合薄膜微過濾可增加天然有機物之去除率，並可減緩因有機物所產生之積垢現象 (Jang et al., 2005)；但並非所有的有機物皆可藉由混凝沈澱來去除，Kimura et al. (2005) 指出當薄膜不可逆之積垢 (irreversible fouling) 由低分子量之有機物如 polysaccharides 和蛋白質造成時，由於混凝沈澱處理對此類有機物去除效率不佳，故此時混凝前處理對於薄膜積垢並沒有明顯改善。混凝前處理有許多優點，但是依然有許多文獻指出，預先混凝處理無法提升薄膜通量，甚至造成薄膜阻塞 (Shrive et al. 1999 and Shorney et al. 2001)，Lee et al., 2000 提出預先混凝形成的膠羽於薄膜過濾時，會在薄膜上形成濾餅，且於無機物含量較高的濁水中，薄膜的通量決定於 cake filtration 的能力，而 specific cake resistance 會影響到 cake filtration 的好壞，故可知預先混凝時形成的膠羽累積成 specific cake resistance 較大的 cake layer，則薄膜通量會不但無法增加反而會降低。所以混凝條件的控制是值得注意的地方，Judd 及 Hillis (2001) 指出混凝前處理產生膠羽大小必須達到一定程度，否則薄膜表面可能會因混凝劑顆粒之阻塞而產生不可逆之積垢。

此外，Lee et al. (2000) 曾探討混凝機制對後續薄膜過濾之影響，結果指出在截流式 MF 微薄膜過濾時，若前混凝之條件為電性中和，則此條件下所產生之污泥在薄膜表面形成的濾餅之比阻抗 (specific cake resistance) 將較沈澱網除條件下所形成之污泥來的小，可降低薄

膜操作壓力，減少成本；但如以掃流式 MF 薄膜來進行實驗，則前凝處理機制不同對後續過濾並無明顯差異；另外，Choi 及 Dempsey (2004) 在凝結結合 UF 薄膜處理的實驗中，同樣發現在酸性和電性中和條件下所產生之膠羽於薄膜過濾時將有較低水力阻抗，但若考慮後續的水力反沖洗效率(hydraulic washes)，發現去穩定之顆粒(電性中和)反而較帶電(未電性中和)之顆粒不易藉由水力反沖洗自薄膜表面清洗出來，又如果測量化學清洗(chemical cleaning)後之阻抗，可發現過濾電中性膠羽溶液之薄膜在經化學清洗後之阻抗將會最小，也就是說「電性中和」機制對於控制薄膜不可逆之積垢將有最佳效果。

膠羽碎型維度之差異亦會對後續薄膜操作造成影響，Kim *et al.*(2005)指出膠羽碎型維度越大時，膠羽形狀較為均一(接近球體)，故膠羽在薄膜表面排列將較為規則，因此濾餅將有較高之孔隙率；反之，碎型維度較低之膠羽，其在薄膜表面多呈不規則排列，故造成濾餅孔隙率較低。

而在反沖洗水薄膜過濾處理上，亦有結合凝前處理之研究。Song *et al.*(2001)在薄膜模廠的實驗中指出，反沖洗水通過薄膜前若經前凝和前加氯處理可使孔徑為 0.5  $\mu\text{m}$  之截流式 MF 薄膜有效回收反沖洗水，對於總菌落數和大腸桿菌的去除率分別可達到 99.99% 和 100%，且水質可達歐盟飲用水水質標準。

雖然在薄膜過濾前進行前處理程序能有效增加薄膜操作效率，但相對也會造成薄膜廠之總支出增加，事實上並非所有薄膜廠都需前處理，仍須視水質狀態而定，以達到最大之經濟效益。(Gabelich *et al.*, 2002)

## 2.3 鋁的水化學特性及聚合鋁物種(Al<sub>b</sub>)之混凝機制

### 2.3.1 鋁的水化學特性

鋁的水化學反應主要為高價金屬離子在水中發生的一系列水解-聚合-沉澱反應，最終則產生氫氧化鋁沉澱物，以下分別針對其水解及聚合特性進行簡介。

#### 2.3.1.1 鋁的水解特性

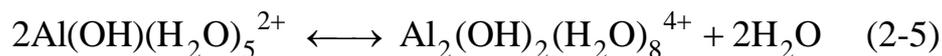
鋁離子通常以水合離子的形式存在於水溶液中，在酸性(pH < 3)水溶液中，鋁與六個水分子配位結合而生成水合鋁離子 Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>，pH > 4 後水合鋁離子將發生一系列的逐級水解反應，並釋出 H<sup>+</sup> 離子導致水溶液的 pH 值下降，如式(2-1 ~ 2-4)所示：



式中 K<sub>x,y</sub> 為逐級水解平衡常數，而所生成的鋁物種型態取決於溶液的總鋁濃度(Al<sub>T</sub>)及 pH 值。如圖 2-1 所示，一般當水溶液中 Al(III) < 10<sup>-4</sup> M、pH 為 3 ~ 5 時，水中鋁的水解優勢型態以 Al<sup>3+</sup>、Al(OH)<sup>2+</sup>、Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>、Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 等羥基單核鋁離子為主；若 pH 為 7 ~ 8 時則生成 Al(OH)<sub>3(s)</sub> 膠體沉澱物為主；而當 pH > 8 時則以 Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 鋁酸根離子為主要的優勢物種 [Sposito, G., 1996]。

### 2.3.1.2 鋁的聚合特性

在鋁水解反應的過程中，由於所生成的各種水合鋁離子的羥基配位數尚未達到飽和，亦即還有剩餘的孤對電子，因而各個單核鋁離子彼此間會發生架橋結合稱為羥基架橋作用。如下式：



聚合反應是在兩相鄰單核羥基鋁離子的羥基之間架橋形成一對具有共用邊的八面體結構，二聚體鋁物種的結構如圖 2-2 所示，隨著溶液 pH 值的升高或鹽基比/鹼化度(Degree of neutralization,  $r = [\text{OH}]/[\text{Al}_T] / \text{Basicity, } B=(\gamma/3); 100 \%$ )比例的增加，水中鋁離子的水解聚合反應會不斷發生並生成各種複雜的羥基多核鋁物種。因此對於水中鋁離子的一系列水解、聚合直至沉澱的化學反應可綜合表示為：



平衡常數式則為：

$$K_{xy} = \frac{[\text{Al}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}][\text{H}^+]^y}{[\text{Al}^{3+}]^x} \frac{f_{xy} f_{\text{H}^+}^y}{f_{\text{Al}^{3+}}^x \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^y} \quad (2-7)$$

式中  $f$  值表示溶液中各個離子的活性係數。

由上述可知，Al(III)的水解單核物種有  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  及  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ，此外多位學者曾提出相關的多核鋁物種有  $\text{Al}_2(\text{OH})_4^+$ 、 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_{15}^{3+}$ 、 $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ 、 $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ 、 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  等等 [Stumm and Morgan, 1981]；此外還有  $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$  氫氧化鋁膠體或沉澱物。表 2-4 為歷年文獻中提出的各種羥基鋁水解聚合物種的平衡常數。

儘管上述許多學者根據各自的研究結果，對於鋁的水解聚合物種提出各種不同的聚合物型態，但 Baes and Mesmer (1971)曾指出，鋁的水化學型態可確切但不是唯一的解釋是存在五種單體型態： $\text{Al}^{3+}$ 、

Al(OH)<sup>2+</sup>、Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>、Al(OH)<sub>3(aq)</sub>及 Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>；三種聚合型態：  
Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>、Al<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup>及 Al<sub>13</sub>(OH)<sub>32</sub><sup>7+</sup>；以及一種固體型態：  
Al(OH)<sub>3(s)</sub>(Gibbsite)。

表 2-4 鋁的各種水解聚合型態及平衡常數

平衡方程式	logK (25°C)	參考文獻
$Al^{3+} + H_2O = Al(OH)^{2+} + H^+$	-4.97	Baes and Mesmer(1976)
$Al^{3+} + 2H_2O = Al(OH)_2^+ + 2H^+$	-9.30	Baes and Mesmer(1976)
$Al^{3+} + 3H_2O = Al(OH)_{3(aq)} + 3H^+$	-15.0	Baes and Mesmer(1976)
$Al^{3+} + 4H_2O = Al(OH)_4^- + 4H^+$	-23.0	Baes and Mesmer(1976)
$2Al^{3+} + 4H_2O = Al_2(OH)_2^{4+} + 4H^+$	-7.7	Baes and Mesmer(1976)
$3Al^{3+} + 4H_2O = Al_3(OH)_5^{5+} + 5H^+$	-13.94	Baes and Mesmer(1976)
$6Al^{3+} + 15H_2O = Al_6(OH)_{15}^{3+} + 15H^+$	-47.0	Bersillon et al.(1978)
$7Al^{3+} + 17H_2O = Al_7(OH)_{17}^{4+} + 17H^+$	-48.8	Bersillon et al.(1978)
$8Al^{3+} + 20H_2O = Al_8(OH)_{20}^{4+} + 20H^+$	-68.7	Matijevic and Tezak(1953)
$13Al^{3+} + 32H_2O = Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+} + 32H^+$	-98.73	Baes and Mesmer(1976)
$13Al^{3+} + 34H_2O = Al_{13}O_4(OH)_{26}^{5+} + 34H^+$	-97.39	Bersillon et al.(1978)
$Al^{3+} + 3H_2O = Al(OH)_{3(am)} + 3H^+$	-33.0	Bersillon et al.(1978)

### 2.3.2 聚合鋁物種( $Al_b$ )分析法及混凝特性

本研究使用不同聚合鋁物種之混凝劑做為前混凝處理之藥劑，於下詳述聚鋁物種之分析方法及混凝特性：

#### 2.3.2.1 水中鋁型態之分類及分析方法

由於鋁在水中水解的過程複雜且形成之物種繁多，雖有多種方法可分析其水解產物，但卻無法將各種水解聚合型態檢測出來，故以  $Al_i$  Ferron 逐時螯合比色法之分析方法各種聚合態的鋁物種分成三類如下：

1.  $Al_a$ : 與 Ferron 試劑瞬間反應的是單體鋁型態。
2.  $Al_b$ : 會緩慢反應的為聚合態，此反應服從一級反應動力學。
3.  $Al_c$ : 未反應或反應緩慢的為惰性型態，如  $Al(OH)_3$  固體或凝膠物。

其他也可分析鋁型態的方法如核磁共振法( $^{27}Al$  NMR)、雷射光子相關光譜法、凝膠色譜法、小角度 X 射線衍射法等。

#### $Al_i$ Ferron 逐時螯合比色法

逐時螯合比色法為一較快速常用之檢測方法其原理如下<sup>(Smith, 1971)</sup>：

Ferron 試劑中磺酸基官能團及聚氯化鋁中羥基基團會相互競爭  $Al$  離子的螯合反應，所以根據逐時螯合反應速度可以代表聚氯化鋁當中不同型態  $Al$  分子大小與羥基結構轉化狀況，當鹽基比增大時，造成聚氯化鋁結構變

大，由低聚合態往中高聚合態發展，由線性結構往核環狀面形結構變化，導致 Ferron 對羥基聚合鋁結構中的 Al 離子螯合反應難以進行，使反應變慢；根據不同鋁水解型態與 Ferron 試劑螯合的速度不同而將鋁水解的型態分為三種：單體鋁型態  $Al_a$ 、聚合態的  $Al_b$  高聚合型態  $Al_c$ ，反應螯合曲線如圖 2-4。

其三者加總即為總鋁濃度：

$$Al_T = Al_a + Al_b + Al_c$$

一般認為  $Al_b$  部分是凝聚絮凝能力較強的成分即代表聚氯化鋁(PACl)

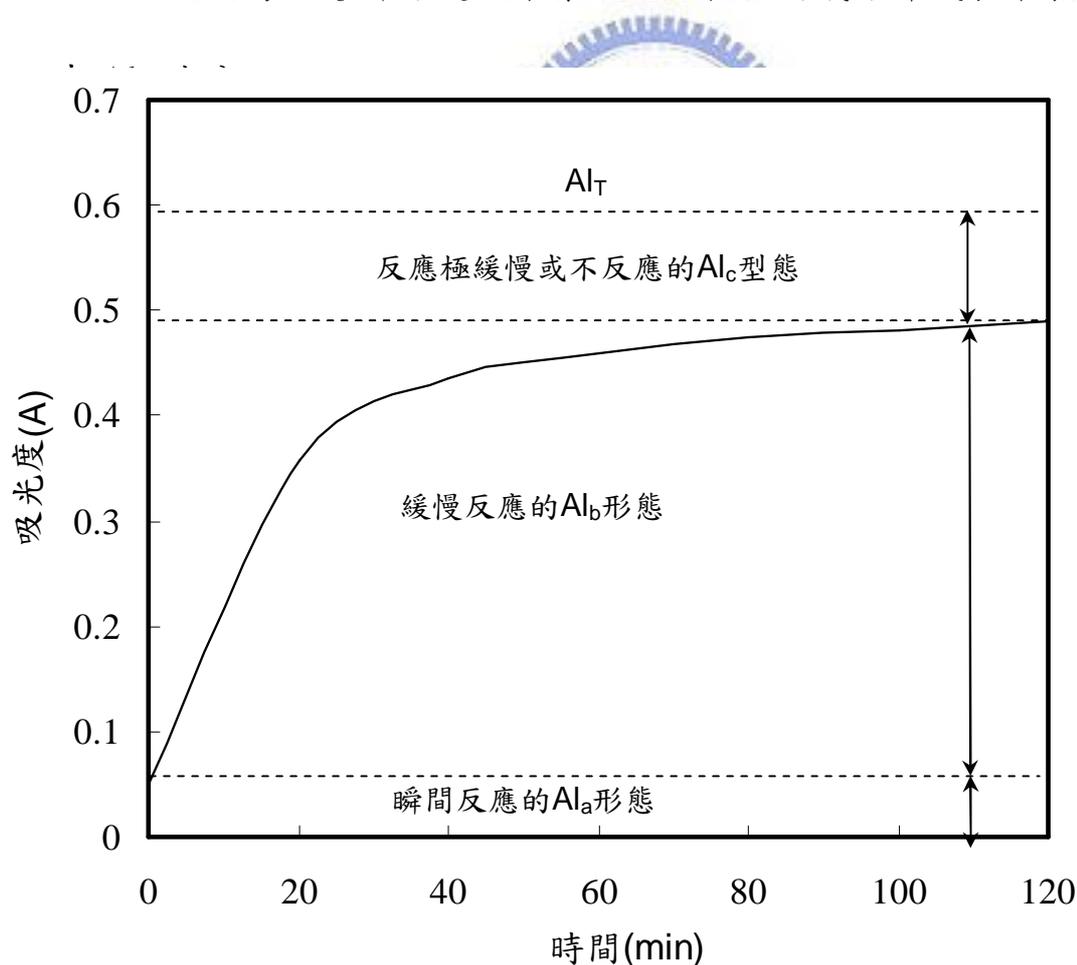


圖 2-2 Al-Ferron 逐時螯合工作曲線<sup>(劉, 2003)</sup>

## 核磁共振法( $^{27}\text{Al}$ NMR)

核磁共振法( $^{27}\text{Al}$  NMR)是另一近年應用較多之方法，可以鑑定出單體鋁、二聚體及  $\text{Al}_{13}$  聚合體，其中化學位移(ppm)反映鋁核處的局部化學型態，是用來進行結構測定的依據，不同鋁聚合型態根據其化學位移不同可分別鑑定出，一般公認共振峰在 63.0 ppm ; 0.5 ppm 附近主要為  $\text{Al}_{13}$  型態。

表 2-5 水溶液中各種鋁型態的  $^{27}\text{Al}$  化學位移<sup>(劉, 2003)</sup>

鋁型態	化學位移(ppm)
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$	0
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{+2}$	0
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	79.9
$\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{+4}$	3.3
$\text{Al}_2$ complexes	4.5
$\text{Al}_2(\text{OH})_4^{-2}$	4
$\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{+7}$ ( $\text{Al}_{13}$ )	62.5、62.9、63.5

Al-Ferron 逐時螯合比色法必須稀釋鋁溶液水樣，過程可能造成鋁型態變化，此法對溫度敏感，試驗需保持恆溫；核磁共振法( $^{27}\text{Al}$  NMR)則不能用於鋁濃度低於  $10^{-4}$  mol/L 之水樣，比較 Al-Ferron 逐時螯合比色法測出之  $\text{Al}_b$  值代表全部中度聚合型態的鋁物種而核磁共振法( $^{27}\text{Al}$  NMR)可準確測出中度聚合態中的  $\text{Al}_{13}$  物種，兩者雖能測定之鋁濃度不同，但其數值之間存在良好的線性相關<sup>(Parker and Bertsch, 1992)</sup>。

### 2.3.2.2 聚合鋁物種 $Al_{13}$ 的特性

$Al_{13}$  帶電荷大易與水中帶負電膠體粒子電性中和，具有較強之混凝能力，以此為混凝劑其膠羽凝結迅速堅固且大，可減少沉降時間，且過濾容易，沉澱池面積也可減少，增加單元處理效率。在高濃度下能維持穩定性，其本身鹽基度高，故消耗鹼度量較其他混凝劑少。適溫性好，凝絮效果並不會受水溫影響，且可穩定的存在於廣泛的 pH 範圍，總結  $Al_{13}$  以下三點特性。

1. 吸附-電性中和能力強
2. 鋁型態的穩定性高
3. 較寬的混凝操作區域

當聚氯化鋁中  $Al_{13}$  含量較高時，將其加入水中， $Al_{13}$  和其他中度聚集體可穩定保持原有的型態並快速的吸附於顆粒表面，由於  $Al_{13}$  的分子量較大且電荷值較高，具有比一般聚氯化鋁更優異的凝聚絮凝能力。王氏及湯氏(2001)的研究中指出，實驗室自製的聚氯化鋁中  $Al_6$  含量越高時，對顆粒物的電性中和作用能力越強。

高純度聚氯化鋁的鋁型態分佈多為  $Al_{13}$  及其聚集體，由於  $Al_{13}$  是經過預先水解聚合而成的多核鋁物種，因此於混凝劑投加後的穩定性較高，於短時間及不同的 pH 值環境下，依舊能保持其原來的型態而不發生改變。徐氏(2003)的研究結果發現，在總鋁濃度為  $2 \times 10^{-4}$  M、pH 值為 4 ~ 11 及熟化時間為 1 小時的情況下，高鹽基比 PACl( $\gamma$  為 2.2)及提純的 PACl(95%  $Al_{13}$ )其鋁型態隨 pH 值及熟化時間的改變並不敏感，亦即混凝劑鹽基比越高，其鋁型態的穩定性則越好。

湯氏及樂氏(1997)的研究中指出，PACl 與  $AlCl_3$  具有不同的凝聚-絮凝區域。研究結果顯示，PACl 的最適操作區域(pH 範圍及加藥量)較  $AlCl_3$  更為寬廣，顯示 PACl 具有比傳統混凝劑更大的操作彈性。

## 第三章 實驗設備、材料及方法

### 3.1 實驗水樣

#### 新竹第一淨水場砂濾反沖洗水

新竹第一淨水場位於新竹市，主要以頭份溪為原水水源，原水經由淨水場之混凝、膠凝、快濾和消毒等程序後進入配水系統，供水量約 130,000 CMD，主要供一般民眾使用。廠內快濾池為傳統綠葉式單閘門，共有 8 池，每池每天約反洗 1 次，每次約 10 分鐘，反洗水量約 5,000~6,000 CMD，約佔總產生清水量之 3~5%，而所產生之反沖洗水將會排至廢水池與其他廢水混合後，排入初沈池後，待沈降一段時間後抽取上澄液回流至快混池回收。

### 3.2 實驗藥品



#### (1) 聚氯化鋁(PACl-1)

使用日本昭和化學(SHOWA)所生產的聚氯化鋁溶液，濃度為 10 % as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、鹼化度為 45 ~ 65 %，其外觀為白色乳狀且靜置一段時間後會有沉澱物產生。於實驗進行當日以去離子水稀釋配製為 1,000 mg/L as Al 的儲備溶液，以作為混凝劑使用。

#### (2) 氫氧化鈉(NaOH)

使用 Panreac 所生產的氫氧化鈉，以去離子水配製濃度為 0.2、0.1 及 0.05 M 的氫氧化鈉儲備溶液做為混凝實驗的酸鹼調整劑。

### (3) 鹽酸(HCl, 島久純藥)

使用和光純藥所生產的鹽酸，將濃度配製成 0.5 M 並利用碳酸鈉及甲基紅-溴甲酚綠指示劑進行濃度標定。另外，配製濃度為 0.05 及 0.1 M 的鹽酸儲備溶液做為混凝實驗的酸鹼調整劑，用以調整實驗時所需酸鹼值。

### (4) 無水鄰苯二甲酸氫鉀 ( $C_8H_5KO_4$ )

溶解 2.1254 克的無水鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP, anhydrous potassium biphthalate) 於試劑水中並定容至 1000 mL, 此溶液濃度為 1000 mg 碳 / L, 作為溶解性有機碳分析儀校正標準儲備液。

### (5) 高純度聚氯化鋁 (PACl-3)

由大陸中國科學院生態環境研究中心(R.C.E.E.S, Chinese Academy of Sciences)所提供，採化學法製備。其原始總鋁濃度為 29 % as  $Al_2O_3$ 、鹽基比為 2.3, 利用硫酸根沉澱法及鋇離子取代法( $SO_4^{2-}/Ba^{2+}$  deposition-replacement method)進行提純並經冷凍法乾燥，外觀為白色粉末狀。於實驗進行當日以去離子水稀釋配製為 1,000 mg/L as Al 的儲備溶液，以作為混凝劑使用。

### (6) 鋁標準溶液

為 High-Purity 公司所生產的鋁標準溶液，濃度為 1000  $\mu$ g/mL 並保存於 2 % 的硝酸中，做為 ICP-OES 檢量線中各個鋁濃度的稀釋儲備溶液。

### (7) 60% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量之聚氯化鋁 (PACl-2)

由大陸中國科學院生態環境研究中心(R.C.E.E.S, Chinese Academy of Sciences)所提供，採化學法製備。其原始總鋁濃度為 33 % as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、鹽基比為 2.1，利用硫酸根沉澱法及鋇離子取代法(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Ba<sup>2+</sup> deposition-replacement method)進行提純並經冷凍法乾燥，外觀為白色粉末狀。於實驗進行當日以去離子水稀釋配製為 1,000 mg/L as Al 的儲備溶液，以作為混凝劑使用。

## 3.3 實驗設備及裝置

本研究所採用的實驗設備可分為兩部分：水質分析設備、微過濾薄膜裝置，各項設備將簡述如下。

### 3.3.1 水質分析設備



#### 1. 酸鹼度計 (pH meter)

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

#### 2. 濁度計 (Turbidimeter)

由 WTW 公司所製造，型號為 Turb555 之儀器，以鎢絲燈管作為光源，量測顆粒對光線的散射程度來求得濁度值。其偵測濁度範圍為 0.02~1750 NTU。

### 3. 瓶杯試驗機 (jar tester)

由美國 Phipps & Birds 公司所製造型號為 PB-700 之瓶杯試驗機，最大轉數為 400 rpm，最小轉數為 10 rpm，槳葉規格為長 7.6 cm，寬 2.8 cm。

### 4. 總有機碳分析儀 (Total organic carbon analyzer)

由日本 Shimadzu 公司所製造，型號為 TOC-5000A 之儀器。水樣均勻攪拌及適當稀釋或減量後，在酸性的條件下，將無機碳轉換成二氧化碳，並藉由吹氣的方式將二氧化碳吹除，此時樣品中只剩有機碳，然後再將樣品注入內含催化劑的加熱反應器分析，而有機碳會被氧化成二氧化碳和水，將這些二氧化碳以載流氣體送至非分散式紅外線分析儀，檢測所得為總有機碳濃度。

### 5. 紫外光可見光光譜儀 (UV-visible spectrometer)

由日本 Hitachi 公司所製造，型號為 U3010 之儀器。

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

由英國 Malvern 公司所製造，型號為 Mastersizer 2000 的小角度雷射光散射粒徑分析儀，主要利用氦氖紅光雷射配合藍光雷射穿過一組反傅立葉鏡頭再透過水樣中的顆粒，經過多角度偵測器量測出懸浮液中之粒徑分佈狀況，其量測之粒徑範圍為 0.02~ 2000  $\mu\text{m}$ 。此分析儀適用顆粒濃度較高且顆粒粒徑較大的水樣。

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

由英國 Malvern 公司所生產，型號為 Zetasizer nano ZS 之儀器。用以量測凝膠凝處理後的上澄液與薄膜過濾濾液中之顆粒粒徑分

佈狀況，以及界達電位值。此儀器可偵測的顆粒粒徑範圍為 0.6 ~ 6000 nm，而界達電位所能分析範圍為粒徑介於 3 nm ~ 10  $\mu$ m 之顆粒。此測量儀適用於顆粒濃度較低、顆粒粒徑小、粒徑分佈範圍窄之水樣。

#### 8. 感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-OES)

水中總鋁及總矽的量測主要是使用 ICP-OES。採用之機型係法國製造、臺灣昇航公司代理，型號為 Jobin-Yvon JY24，以連續式 (Sequential) 偵測，通入的氣體為 Ar(6 L/min)，使用氬氣氣體純度為 99.99 %。偵測鋁及矽的波長分別為 308.215 及 212.412 nm，分析時所配製的鋁濃度檢量線為 0 ~ 10 及 0 ~ 100 mg/L as Al；矽的濃度檢量線為 0 ~ 100 mg/L as Si，其  $R^2$  值高於 0.995 以上。



### 3.3.2 截流式微過濾薄膜裝置

研究中所使用的截流式微過濾薄膜設備主要由進料槽、薄層複合膜(Thin-Film Composite Membrane)模組、電子天秤、抽氣幫浦、抽氣錐形瓶、電腦等設備所組成，如圖 3.1 所示。以下將簡述各項設備及規格。

#### 1. 進料槽

採用長 11 cm，高 21 cm 之壓克力方形槽，體積為 2 L。

#### 2. 薄層複合膜模組

研究中所用之圓形薄層複合膜 (Thin-Film Composite Membrane) 由美國 Gore 公司所生產，直徑為 5 cm，孔徑大小為 0.5  $\mu\text{m}$ ，其過濾面材質為 PTFE，而支撐材料為 PP。過濾時需將膜片置於圓形薄膜過濾匣中，此時薄膜有效過濾面積為 0.02  $\text{m}^2$ 。

#### 3. 電子天平

由 Precisa 公司所製造，型號為 XB 4200C 電子天平，負重範圍由 0.5 g~4200 g，使用時可和電腦連線，並將量測結果即時輸出到電腦記錄。

#### 4. 抽器幫浦

使用由 GAST 所製造之幫浦，過濾時將壓力控制在 0.65  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ，屬低壓薄膜操作。

## 5. 抽氣錐形瓶

由 KIMAX 公司所生產容量為 2 L 之抽氣錐形瓶，專門用來收集經過薄膜處理後之過濾液。

## 6. 電腦

電腦系統為 IBM 相容性個人電腦，專門用來線上紀錄電子天平的量測結果。

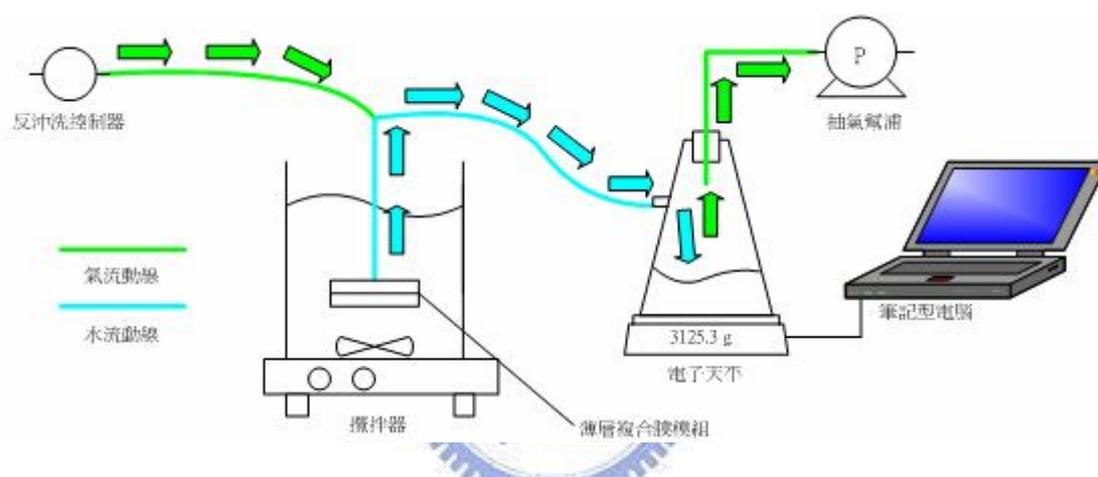


圖 3-1 截流式微過濾薄膜裝置

### 3.4 研究步驟及架構

本研究探討預先混凝處理淨水場砂濾反沖洗水其膠羽結構對於微過濾薄膜出水通量、使用壽命之影響且探討其濾後水直接作為公共給水之可行性。首先將於新竹第一淨水場採集反沖洗水進行分析且進行單元操作資料收集，以了解其淨水場反沖洗水水質變化範圍，藉由實驗室小型微過濾薄膜設備，進行實場反沖洗水微過濾薄膜處理，並探討膠羽結構對於過濾通量與薄膜壽命之影響；同時，過濾水需被收集，並進行一連串水質分析，並評估薄膜過濾水直接作為公共給水之可行性。研究架構如圖 3-2。主要實驗流程如下列章節所述。



## 研究架構

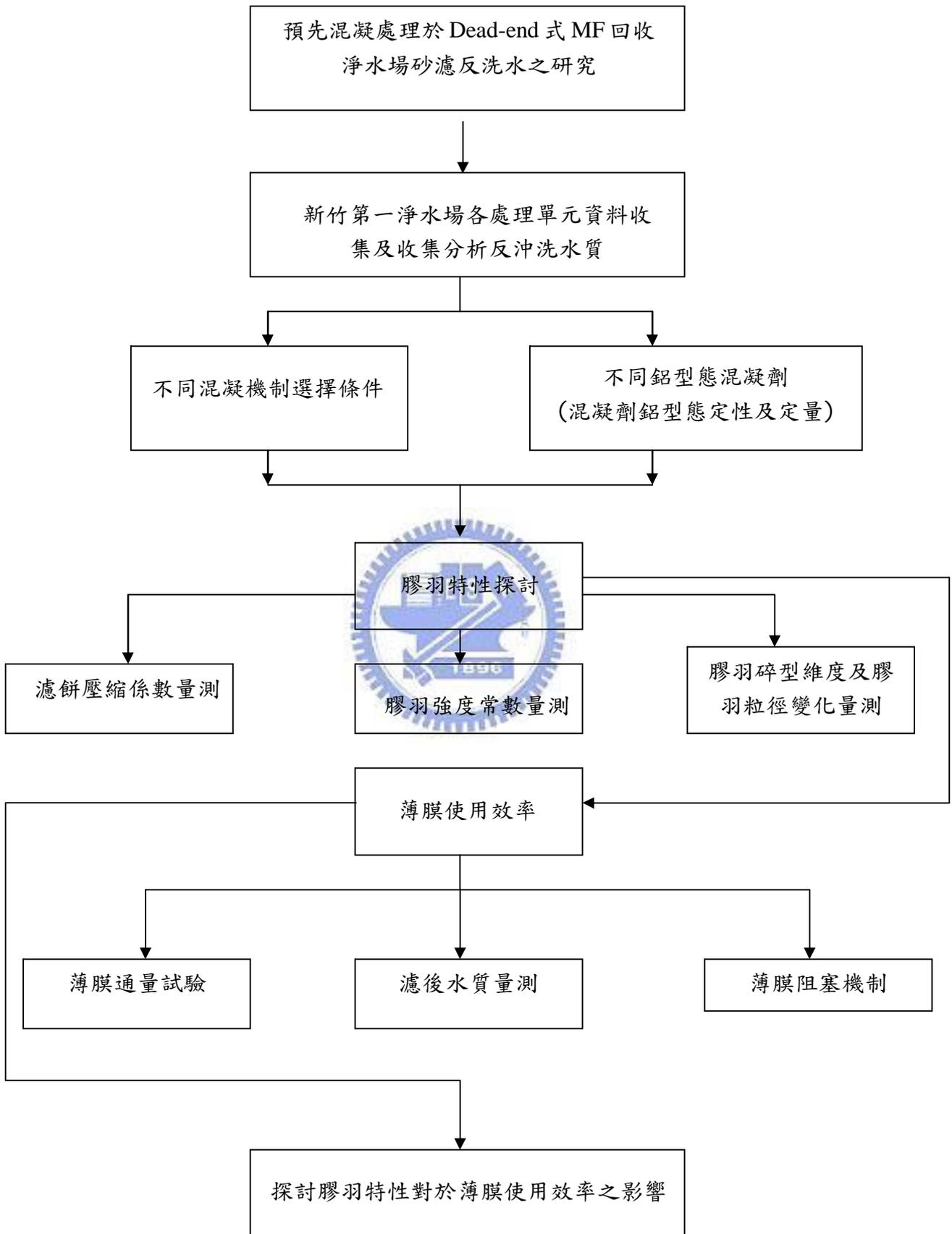


圖 3-2 研究架構

## 1. 反沖洗水採樣

預先聯絡廠方，於過濾進行反洗程序指定時間到達淨水場進行採樣。採樣完成後，詢問廠方關於淨水場操作方面資料，如淨水處理流程、砂濾池形式、砂濾池反洗時間、反沖洗水水量及其處理狀況等資料。

(1)先採集淨水場原水

(2)準備一繫有長繩之採樣桶

(3)當砂濾池排完水，砂床開始上浮時，將採樣桶丟入排水渠道中進行採樣，採樣時間為 6 分鐘

(4)將每次採樣桶所取得之反沖洗水裝入 20 L 之儲水桶中

(5)將現場所取得之反沖水樣混合均勻後，進行後續水質分析及薄膜過濾實驗



## 2. 反沖洗水水質分析

採樣完成後，立即分析其基本水質，分析的項目包含濁度、pH、總懸浮固體物、總揮發性固體物、溶解性有機物 (DOC)、UV<sub>254</sub>、總菌落數、大腸桿菌數、SVI、界達電位和粒徑分佈等項目，建立各淨水場之反沖洗水水質資料。

## 3. 混凝前處理步驟

(1)不同混凝機制之選擇

如同標準瓶杯試驗程序，先以 1mg/L as Al 之 PACl (SHOWA) 進行最佳 pH 條件試驗，確定最佳混凝 pH 後，控制於最佳混凝 pH 進行不同加藥量及殘餘濁度關係圖，對照快混狀況界達電位值選擇混凝機制。

### a. 瓶杯試驗

使用美國 Phipps&Birds 公司所製造型號為 PB-700 之瓶杯試驗機，最大轉數為 400 rpm，最小轉數為 10 rpm，槳葉規格為長 7.6 cm，寬 2.8 cm，每批次可同時操作 6 個水樣，每組實驗則使用體積為 2 L，長 11 cm，高 21 cm 之壓克力方形槽。

首先，需先尋找最適操作之 pH。實驗進行時，於水樣中加入固定劑量之 PACl 後，分別調整水樣 pH 值為 4、5、6、7、8、9、10，提供轉速為 200 rpm ( $G=350\text{ s}^{-1}$ ) 的快混攪拌 1 分鐘，之後的 20 分鐘進行轉速為 30 rpm ( $G=25\text{ s}^{-1}$ ) 的慢混，慢混停止後靜置 20 分鐘量測其上澄液濁度，決定最適操作 pH。

找出混凝劑之最適操作 pH 後，在不同水樣中加入不同劑量之混凝劑進行試驗，並調整水樣 pH 為最適操作 pH。提供轉速為 200 rpm ( $G=350\text{ s}^{-1}$ ) 的快混攪拌 1 分鐘，快混後立刻測量顆粒表面之界達電位，之後的 20 分鐘進行轉速為 30 rpm ( $G=25\text{ s}^{-1}$ ) 的慢混，慢混後立即測量其粒徑分佈和溶解性有機碳濃度，隨後靜置 20 分鐘後量測其上澄液濁度和溶解性有機碳濃度，決定不同混凝劑加藥量下之界達電位、濁度、粒徑分佈和溶解性有機碳去除率之關係。

### b. 混凝程序

取反沖洗水 1.5 L 置入體積 2 L 之壓克力槽，分別加入不同劑量之混凝劑（與瓶杯試驗之劑量相同），並將 pH 調整為最適操作 pH，提供轉速為 200 rpm ( $G=350\text{ s}^{-1}$ ) 的快混攪拌 1 分鐘和轉速為 30 rpm ( $G=25\text{ s}^{-1}$ ) 的慢混後，倒入進料槽中，隨即進行薄膜過濾實驗。

## (2)不同鋁型態含量混凝劑混凝試驗

### a. 不同鋁型態含量混凝劑選擇

選擇由大陸中國科學院生態環境研究中心所提供，採化學法製備。其原始總鋁濃度分別為 29 % 及 33% as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、鹽基比為 2.3 及 2.1，其  $\text{Al}_b$  含量分別為 90% 及 60%之混凝劑以及選擇原始濃度為 10% as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  聚氯化鋁 (PACl, SHOWA)。

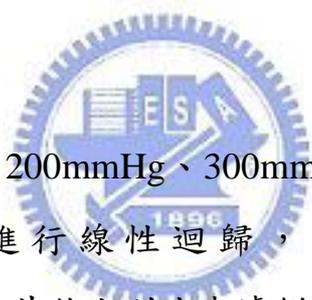
### b. 混凝程序

同於不同混凝機制混凝試驗程序。

## 4. 濾餅壓密性試驗

### Compressibility index

分別以 100mmHg、200mmHg、300mmHg、400mmHg 過膜壓力所形成濾餅比阻抗進行線性迴歸，其斜率數值為濾餅之 compressibility index，而其值大則代表濾餅壓縮性大，濾餅內部膠羽間孔係小，其值小則表示濾餅壓縮性小，濾餅內部膠羽間孔隙大，其實驗裝置如下圖 3-3。



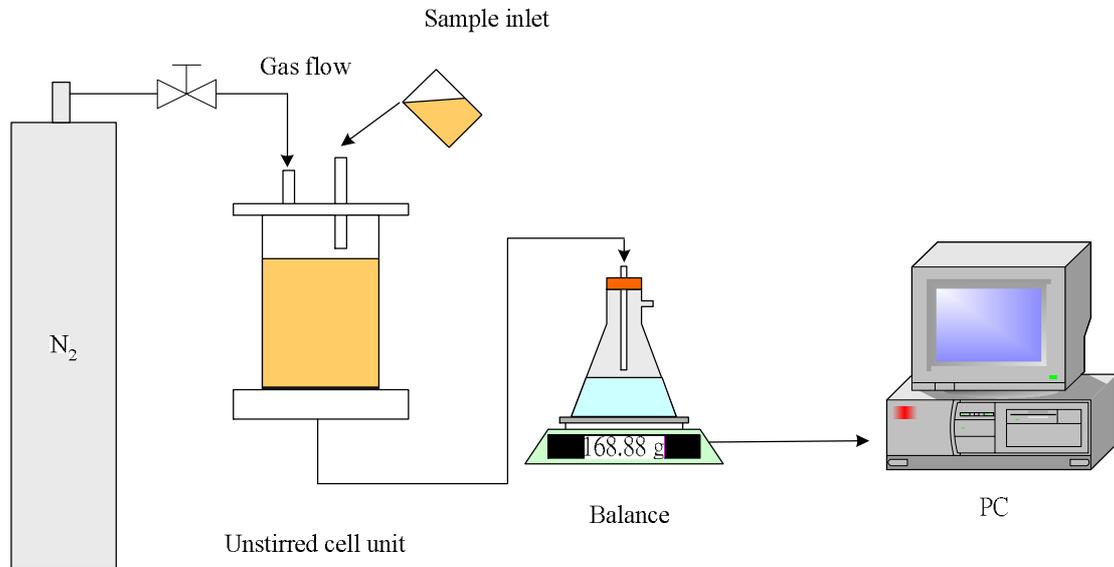


圖 3-3 濾餅壓縮係數實驗設備裝置

## 5. 膠羽特性試驗

### a. 膠羽強度常數

於最適 pH 條件下，在水樣中加入所需劑量之混凝劑進行試驗，快混轉速為 200 rpm ( $G=350 \text{ s}^{-1}$ ) 的攪拌 1 分鐘，之後接著進行 20 分鐘轉速為 30 rpm ( $G=25 \text{ s}^{-1}$ ) 的慢混，慢混完成後再依次進行 15 分鐘轉速分別為 30rpm、65rpm、100rpm 及 200rpm 的攪拌，攪拌結束後立即以型號為 Mastersizer 2000 的小角度雷射光散射粒徑分析儀進行粒徑分析，依據 Park et al. (1972) 提出  $d = CG^{-\gamma}$  之關係式求出 floc strength constant。

d: 膠羽尺寸 (m)

C: 膠羽強度因子

G: 速度坡降 ( $\text{S}^{-1}$ )

$\gamma$ : 膠羽強度常數

## b. 膠羽碎型維度及膠羽粒徑變化量測

於本實驗選定之混凝條件下以小角度雷射光散射粒徑分析儀進行粒徑分析及碎型維度的量測，選定重複測量時間為 15 秒，測量次數為 64 次，於混凝過程中進行粒徑變化之連續監測膠羽之粒徑及其碎型維度。

## 6. 截流式微過濾薄膜過濾試驗

對於本研究所使用之 PTFE 薄膜，進行通量試驗前，需先前處理薄膜後使用，其前處理方式至薄膜過濾試驗間，所需進行之步驟如下所敘：



### (1) 薄膜前處理

以超純水浸泡 24 小時以上方可使用。

### (2) 清水試車

實驗進行前膜片需經前處理後方可使用。清水試車操作前需先以 1000 mL 之超純水通過薄膜，以洗去膜片上所殘留之有機物。續以清水進行試車，以瞭解系統運轉狀況和薄膜初始通量，其操作步驟如下：

- a. 將薄膜模組置入裝有超純水 1.5 L 之進料槽中
- b. 開啟電子天平並歸零後，與電腦連線
- c. 檢查測試之壓力、管線、閥件是否正常
- d. 紀錄累積濾液體積至 800 mL 所對應的時間

### (3) 預先混凝處理後之反沖洗水過濾操作

清水試車結束後接續進行反沖洗水過濾實驗，操作步驟如下：

- a. 將薄膜模組置於裝有 1.5 L 水樣之進料槽中，並以固定轉速磁石攪拌保持水樣均勻
- b. 開啟電子天平並歸零後，與電腦連線
- c. 檢查測試之壓力、管線、閥件是否正常
- d. 紀錄累積濾液體積至 450 mL，進行水力反沖洗(重複此步驟 9 次)
- e. 取過濾後水樣，進行濁度、溶解性有機物、UV<sub>254</sub>、總菌落數和大腸桿菌數等分析

#### (4) 反洗後薄膜之清水通量

水樣過濾結束後，進行水力反沖洗，再將膜片通過超純水，紀錄累積濾液體積至 800 mL 所需時間。

#### 7. 探討膠羽特性差異對於薄膜通量及過濾水質之影響

不同的預先混凝條件（不同混凝劑或是不同混凝機制）造成不同的膠羽特性，膠羽特性可直接反應於膜上的濾餅特性，然而薄膜通量的阻抗主要可分為薄膜本身的阻抗及濾餅阻抗，故探討膠羽特性對濾餅阻抗特性於薄膜通量之影響，主要探討以濾餅壓縮係數、碎型維度、膠羽粒徑大小、膠羽強度係數對於薄膜過濾通量及使用壽命之影響，最後探討過濾水直接作為公共給水回收之可行性。

## 第四章 結果討論

### 4.1 淨水場砂濾反沖洗水水質基本水質分析

本研究使用之淨水場砂濾反沖洗水採集自新竹第一淨水場，其原水水源來自於頭前溪。主要淨水程序為混凝沈澱過濾；濾池採用傳統綠葉式單閘門濾池進行過濾，詳細基本單元操作資料於表 4-1。

表 4-2 則為新竹第一淨水場之反沖洗水水質資料。由表 4-2 可發現在反沖洗水濁度位於 620~2620 NTU 間，濁度高且變動範圍大，主要原因在於新竹第一淨水場採用河川水作為原水水源，因此易受到季節氣候變化之影響，造成原水水質變動大，反沖洗水水質呈現不穩定狀態；以季節來區分，夏秋兩季，其反沖洗水濁度約位於 1000~2000 NTU 間，但如果適逢下雨時期其反沖洗水濁度可高達 2600 NTU，而春冬兩季，反沖洗水濁度較低，約小於 1000 NTU。Edzwald *et al.*(2003) 在其研究報告中亦指出原水水質為影響反沖洗水水質之重要因素，此外快濾池的形式亦會造成反沖洗水水質之不同，新竹第一淨水場所採用的濾池為傳統綠葉式單閘門，且較其他形式的濾池深，故濾程較長。新竹一場之濾池濾料粒徑較小，故其反沖洗水之顆粒範圍分布較集中且濁度較高。根據 AWWARF 的調查資料指出，美國地區反沖洗水濁度約位於 0.57~97 NTU，pH 則介於 6.2~6.8，總有機碳為 5.54~7.1 mg/L，可發現台灣地區之反沖洗水於濁度及 pH 方面較美國高。

楊(2005)亦曾指出國內淨水場之反沖洗水，其濁度與總懸浮固體物濃度均較國外水廠來的高，但  $UV_{254}$  吸光值則遠低於國外反沖洗水，代表國內淨水場反沖洗水中天然有機物(Natural organic matter；NOM)含量並不高。

表 4-1 新竹第一淨水場基本資料

淨水場名稱	新竹第一淨水場
原水來源	頭前溪
處理流程	快混池-膠凝池-沈澱池-快濾池-清水池-供水
砂濾池形式	傳統綠葉式單閘門
濾池反洗頻率	1 次/天
濾池反洗持續時間	10 min/次
反沖洗水處理方式	廢水池-初沈池-回收井-快混池
反洗用水量 總產生清水量	4.5%

表 4-2 新竹第一淨水場沈澱池出流水、反沖洗水之水質特性

	水質項目	新竹第一淨水場
原水	Turbidity(NTU)	23.4~44
沈澱池出流水	Turbidity(NTU)	6.5~7.4
反沖洗水	Turbidity(NTU)	309~2620
	pH	7.7~8.0
	TS(mg/L)	635~1616
	SS(mg/L)	234~1407
	DOC(mg/L)	1.01~2.47
	UV254(cm <sup>-1</sup> )	0.012~0.063
	Zeta potential(mV)	-7.3~-12.9
	SVI	9~45

反沖洗水中所含之顆粒主要為原水經混凝沈澱後仍無法去除而為砂濾池所阻留之顆粒。一般來講，反沖洗水中顆粒之粒徑分佈範圍相當廣泛，小至奈米顆粒，大至數千微米之顆粒均存在；而本研究使用之新竹第一淨水場之反沖水粒徑分佈狀況經小角度雷射光散射粒徑分析儀量測所得結果如圖 4.1 所示，對於新竹第一淨水場之反沖洗水而言進行兩次採樣 (2007 年 2 月 1 號及 2007 年 3 月 26 號)，其顆粒粒徑分佈範圍約 0.5 ~100  $\mu\text{m}$  間，主要顆粒粒徑分別集中在 38  $\mu\text{m}$  及 20 $\mu\text{m}$  左右。

表 4-3 新竹第一淨水場反沖洗水水質特性

水質項目	反沖洗水 (2007/02/01)	反沖洗水 (2007/03/26)
pH	7.8	7.8
Turbidity(NTU)	309	931
SS(mg/L)	234	850
TS(mg/L)	635	1002
VS(mg/L)	123	131
DOC(mg/L)	4.1	2.757
UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0.0587	0.0316
Zeta potential (mV)	-11.9	-12.7

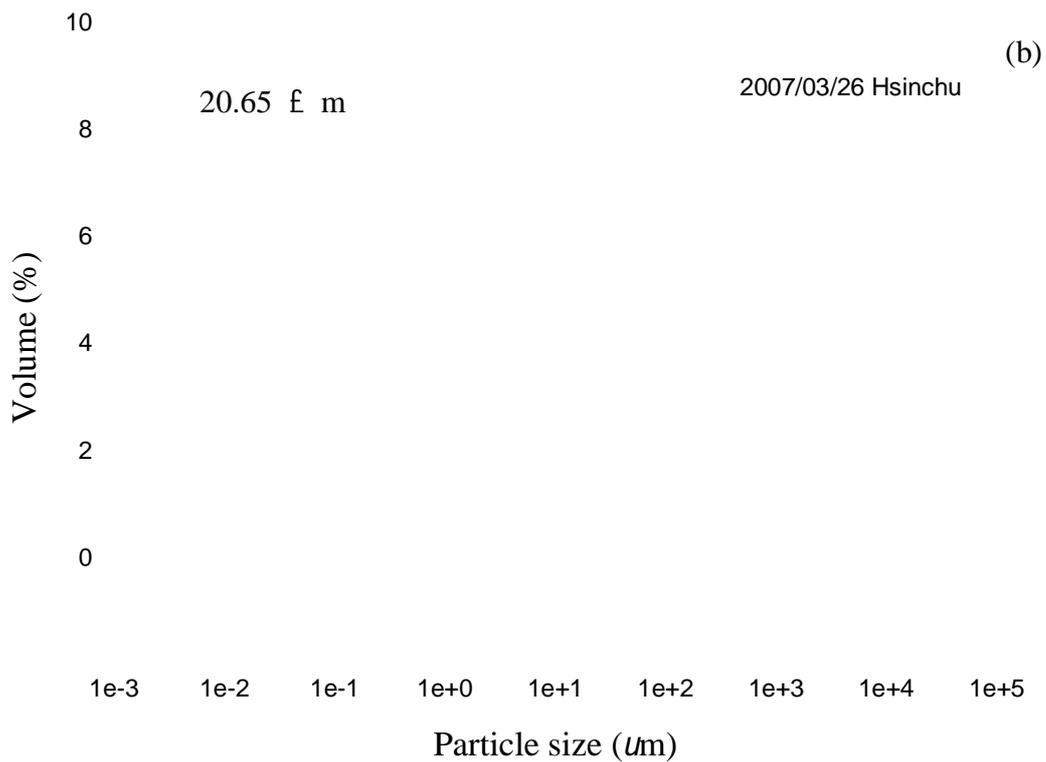
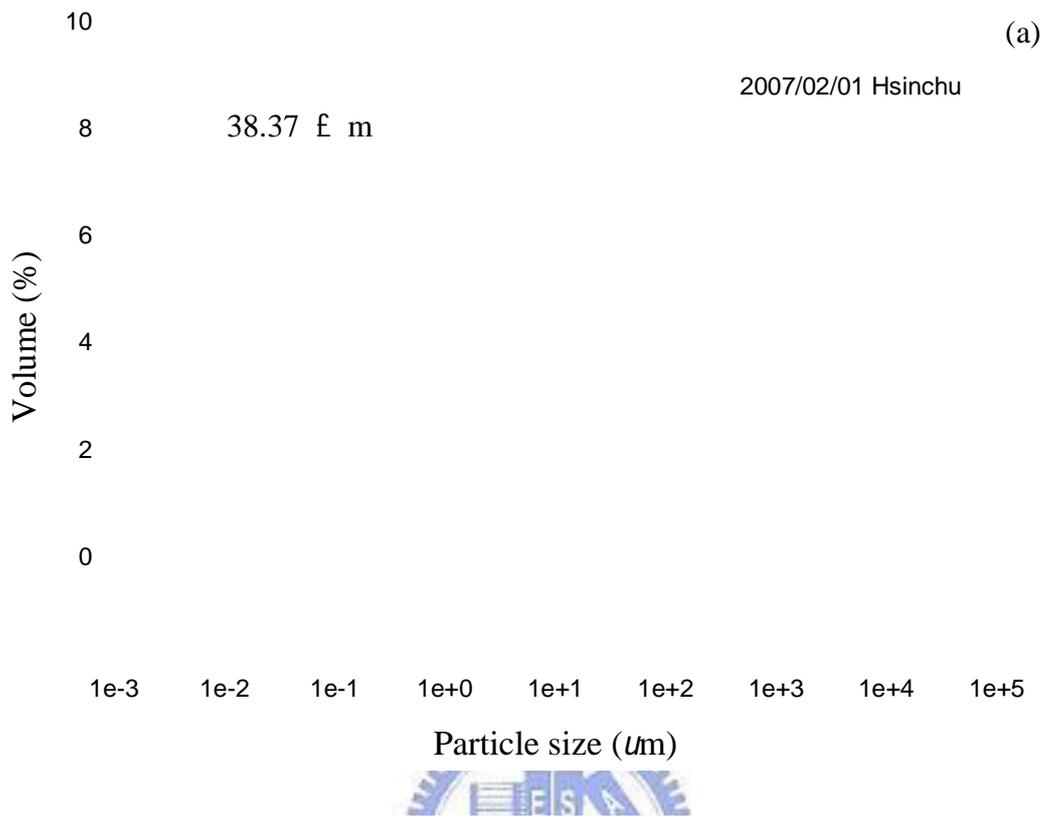


圖 4-1 新竹第一淨水場反沖洗水微米級顆粒粒徑分佈(a)2007 02 01 採樣 (b) 2007 03 26 採樣

## 4.2 不同預先混凝機制對於過膜通量之影響

為了解不同預混凝機制對於膠羽特性的影響，膠羽特性之差異進一步影響薄膜通量，故對不同預混凝機制之薄膜通量影響、對膠羽特性之影響做探討。

### 4.2.1 不同混凝機制之薄膜週期通量變化

#### 1. 瓶杯試驗

不同混凝機制對薄膜通量之試驗均採用 2007 年 2 月 1 號於新竹一場採集之反沖洗水樣，首先進行瓶杯試驗進而確定所需選擇的混凝機制之混凝條件，圖 4-2 (a)為最佳 pH 試驗，混凝劑選擇 PACl (SHOWA)，加藥量為 1mg/L，快混條件為 300rpm1 分鐘，慢混條件為 30rpm 進行 20 分鐘，慢混後沉澱 15 分鐘取液面下 3 公分測量殘餘濁度，圖 4-2 (b)為最佳加藥量試驗，選定最佳 pH 條件下，分別以不同加藥量 (0.25、0.5、1.0、2.5、5.0、10、15 mg/L) 進行試驗。

由圖 4-2 (a)可發現最佳 pH 為 7，此條件下殘餘濁度為 3.5 NTU，為最低值，故以此選定最佳混凝 pH 條件。接著可由圖 4-2 (b) 發現，當加藥量為 2.5 mg/L，此時快混後顆粒表面界達電位接近 0 mv，為電中性點，定義為電性中和之電中性機制，其殘餘濁度為 6.68 NTU，其加藥量為 0.5 mg/L 時，界達電位為-6.5 m v 此時殘餘濁度無上升的趨勢反而持平於電中性混凝機制，殘餘濁度為 6.95 NTU，此現象已

有許多研究指出，J. Gregory 提出此為電性補丁現象 (electrostatic patch effect 簡稱 EPE)，電性補丁為電性中和其中一種機制，當水體顆粒帶有不均勻電荷時，此時加入少量的正電混凝劑，會將此不均勻電荷吸附在一起，達到良好的去穩定效果。E. Sharp 提出快混界達電位於 2 至 -10 mv 其濁度去除效果均相當良好，此為 EPE 之濁度去除機制。可發現當加藥量為 0.25mg/L 時，快混界達電位為 -11.3 (mV) 此時濁度卻上升為 13.3 NTU。當加藥量為 5mg/L，快混界達電位為 +4.3(mV) 此時水體顆粒電性已轉變為正電，但卻達到最低的濁度去除效果，此為沉澱掃除機制，由固態鋁進行掃除作用，不受電荷影響，故由此瓶杯試驗選定 0.5、2.5 及 5.0 mg/L 之加藥量控制在 pH 為 7 下，分別代表電性補丁 (EPE)、電中性 (CN) 及沉澱網除 (SW) 之機制。

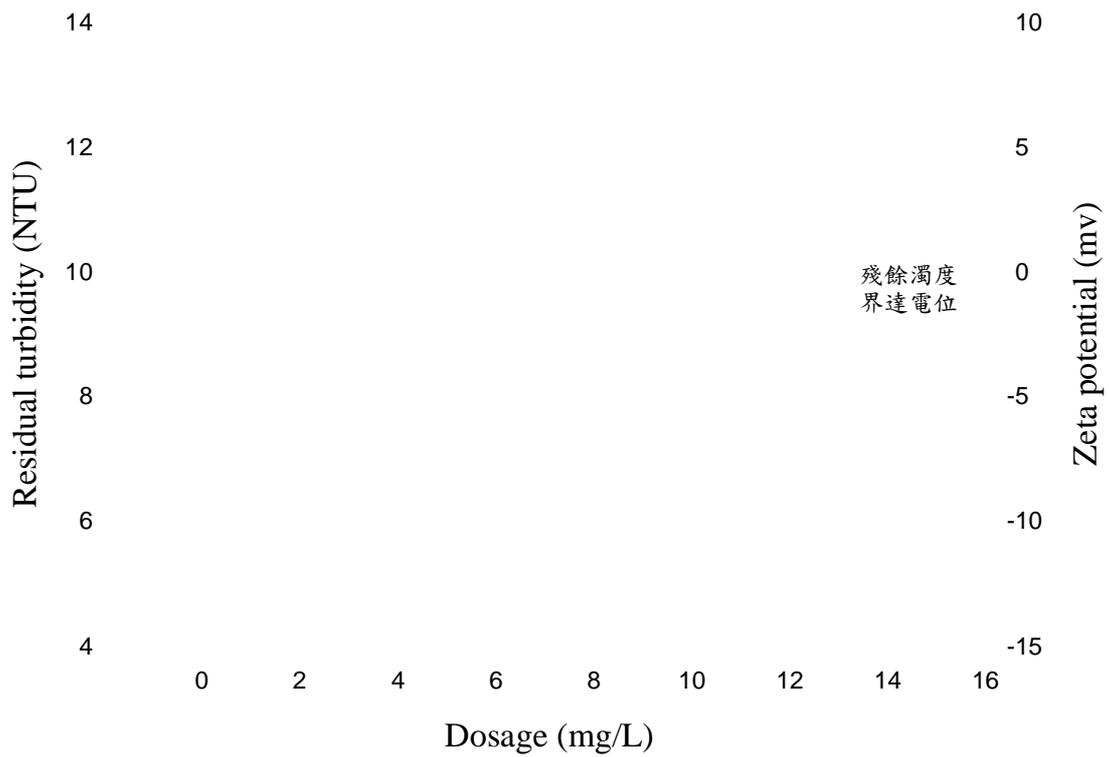


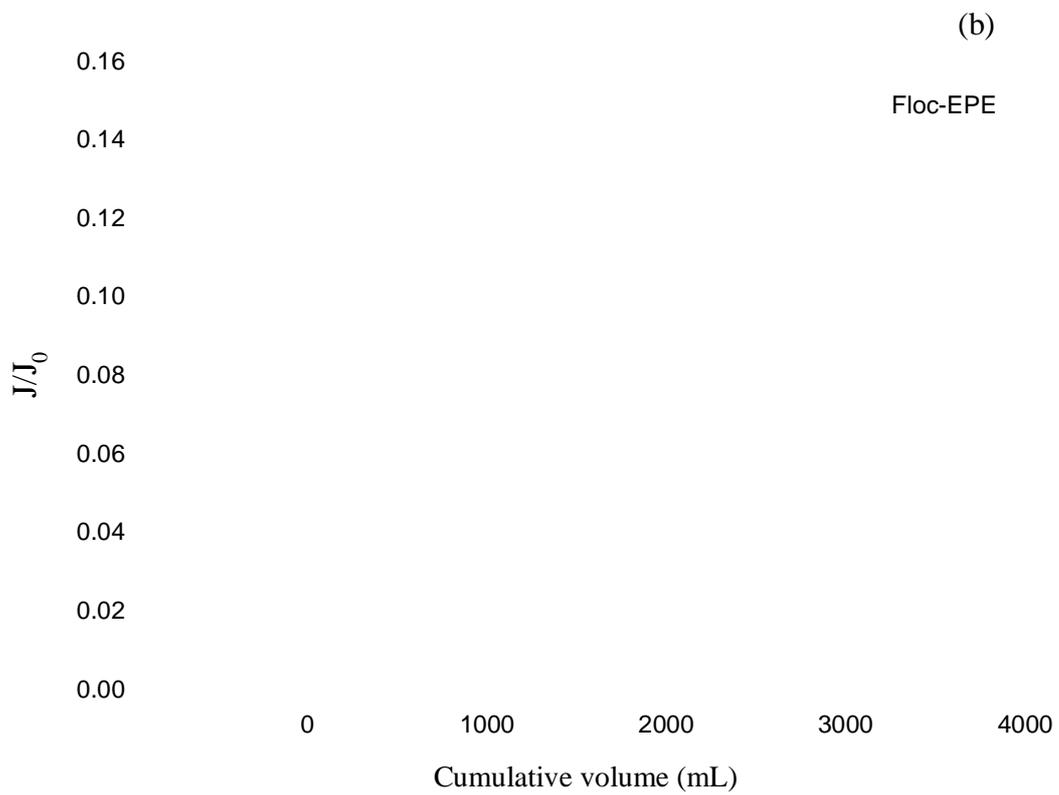
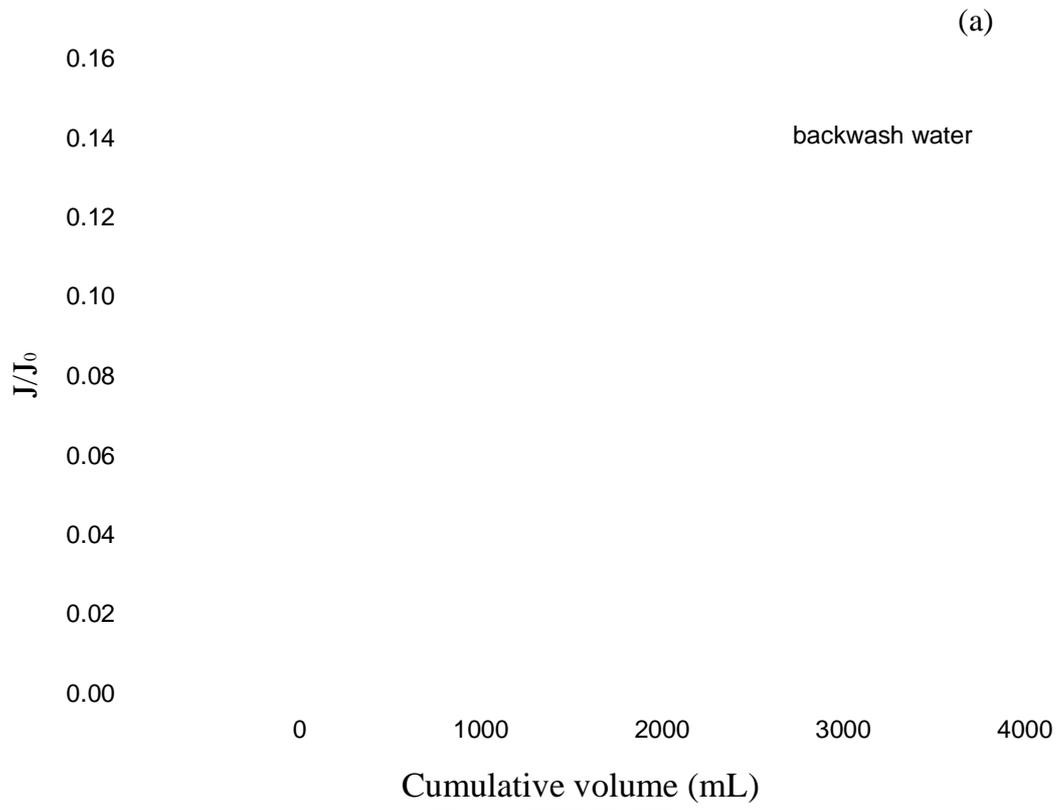
圖 4-2 新竹一場水樣(a pH 及 (b)加藥量變化對於殘餘濁度之影響

## 2. 薄膜通量試驗

新竹第一淨水場反沖洗水預先混凝處理薄膜微過濾之通量隨濾液變化情形如圖 4-3 (b)、(c) 及 (d) 所示。薄膜操作中，對於薄膜通量與操作壽命均須考量，故進行 9 週期的薄膜操作試驗，每週期通量達 450mL 為停止操作時機，抽氣泵控制抽氣壓為 0.4 bar。將各週期之薄膜平均通量算出繪於圖 4-4 (a)，可發現經由預先混凝處理後，薄膜通量均有所提升，其中以 EPE 混凝機制之薄膜通量為最高，其次為 CN，9 個運作週期中以沉澱網除之薄膜平均通量最低。

於每週期過膜結束立即反沖洗薄膜（氣洗），反洗後再以 30mL 去離子水沖洗薄膜表面，沖洗完畢後立即過濾去離子水，結果如圖 4-3 (b)、(c)、(d)，可發現不同混凝機制的前混凝處理過膜後之清水通量差異不大，其中以電中性機制所造成的薄膜不可回復性阻塞最低 (0.40~0.77)，而以沉澱網除機制造成不可回復性之阻塞最高 (0.46~0.76)，但仍低於未經前混凝處理直接過膜所造成的不可回復性阻塞。

過膜通量減少可歸咎於兩大原因，一是薄膜孔洞阻塞，造成不可回復的阻塞，另一則為濾餅形成，可發現經由預先混凝處理後薄膜不可回復的阻塞降低，而薄膜通量均有所提升，然而不同混凝機制所造成的薄膜孔洞阻塞差異不大，平均通量卻仍有明顯差異，由此可推斷此為濾餅阻抗造成的薄膜通量差異，此於 4.5.3 節以薄膜阻塞機制詳細探討且佐證之。



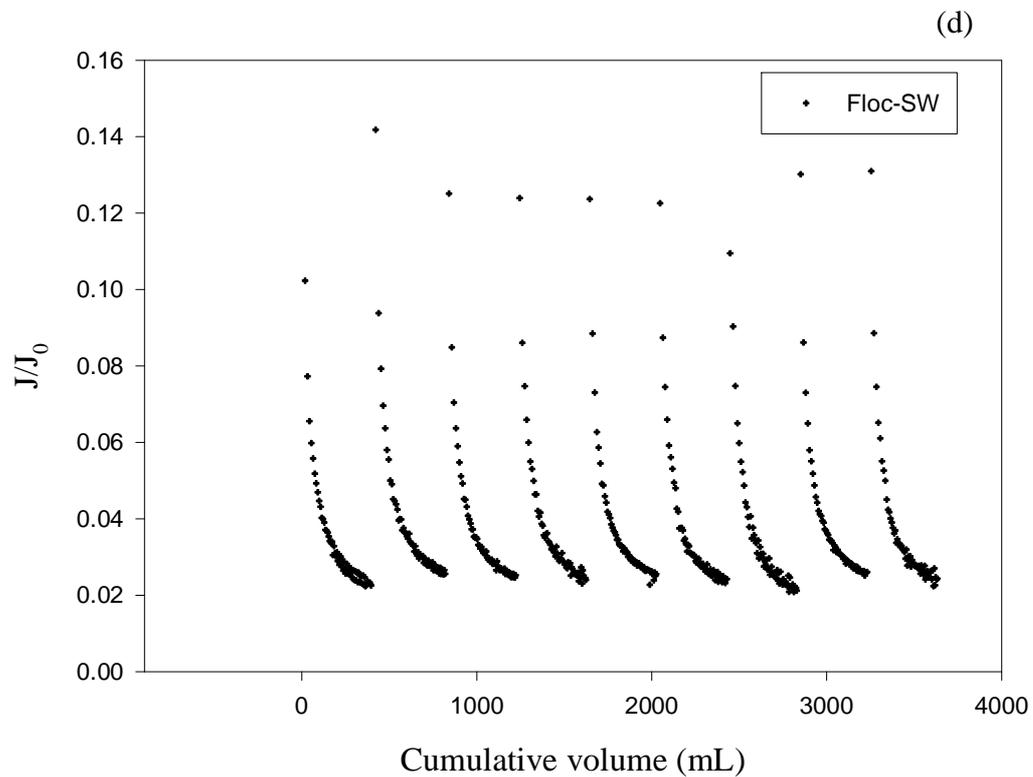
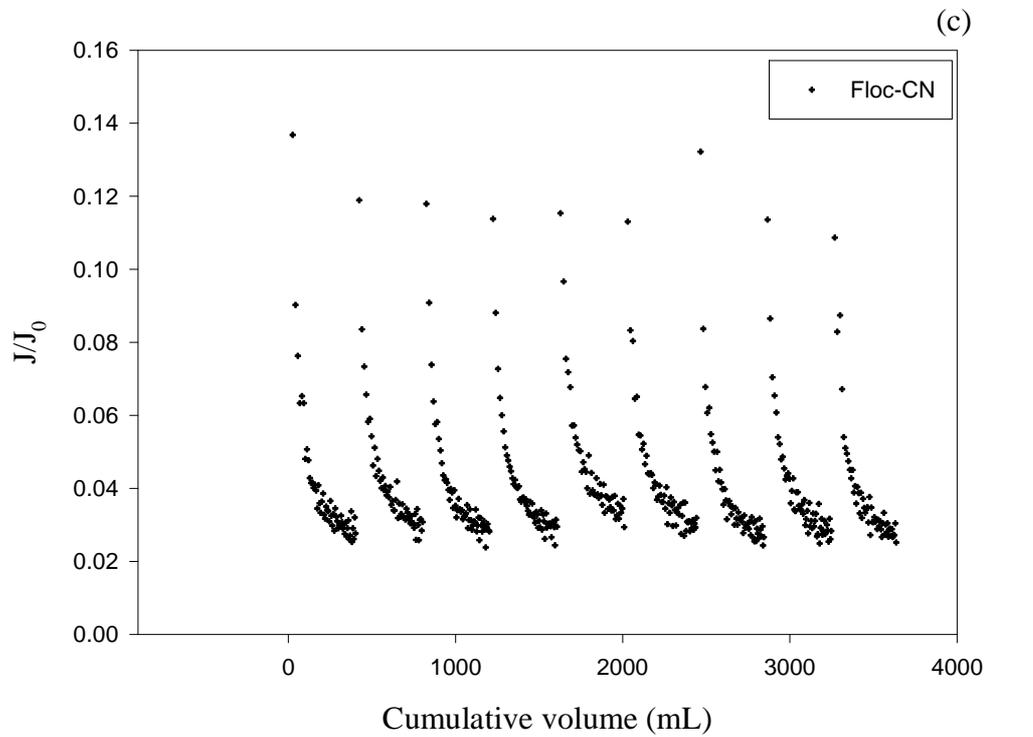


圖 4-3 新竹一場之反沖洗水預先混凝處理薄膜微過濾通量隨累積濾液變化情形(a)無預先混凝、(b) EPE 機制、(c)CN 機制及(d)SW 機制

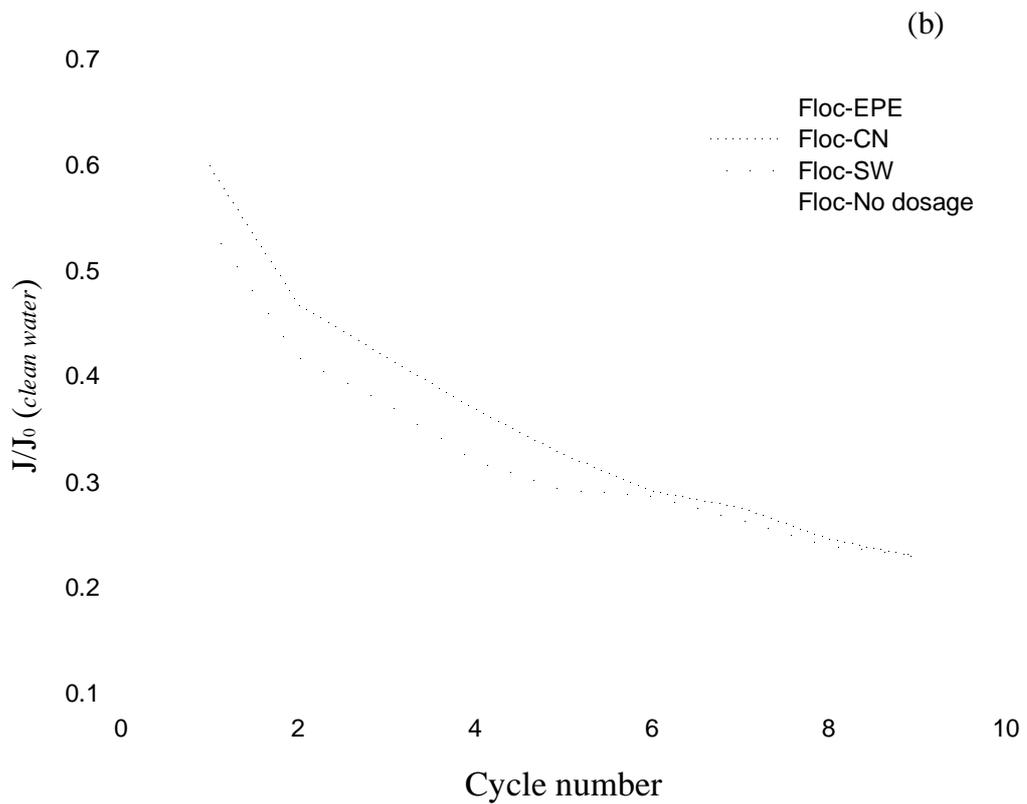
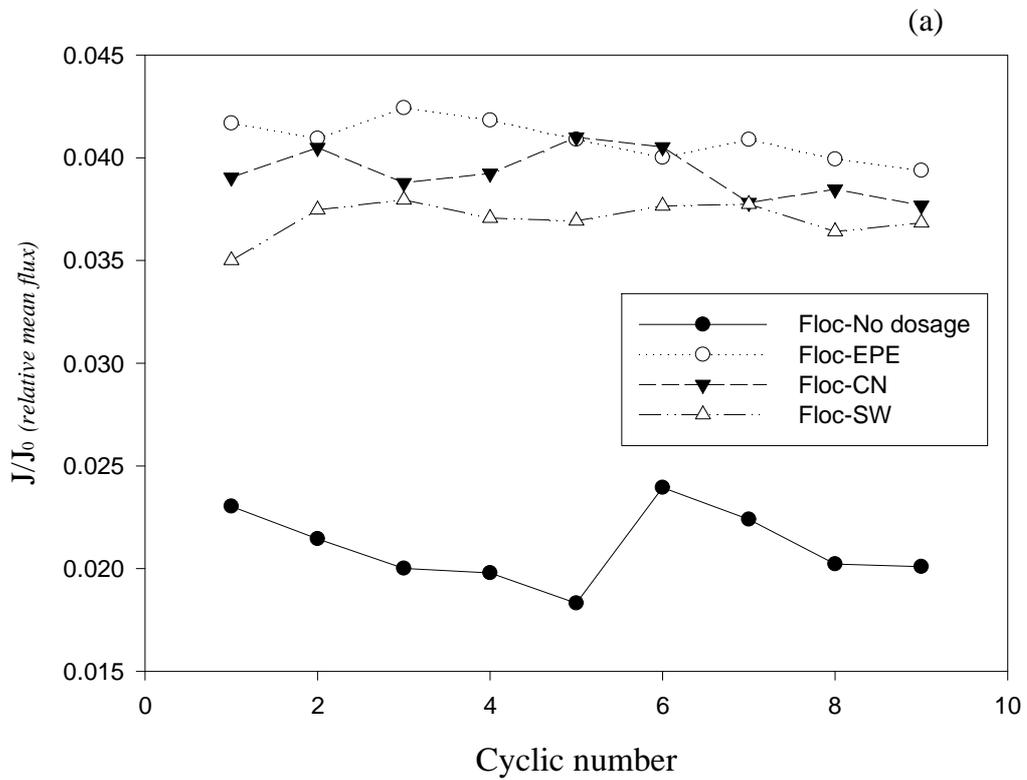


圖 4-4 反沖洗水預先混凝處理過濾 (a) 不同混凝機制之各週期平均通量變化及 (b) 不同混凝機制各週期反洗薄膜後清水通量

## 4.2.2 不同混凝機制所成膠羽之特性

### 1. 膠羽粒徑變化監測及碎型維度測量

圖 4-5 為快混 1 分鐘及慢混 20 分鐘時的膠羽變化情形，可發現慢混結束後以沉澱網除機制所形成的膠羽最大，其次為電中性之膠羽，最小的為電性補丁機制所形成的膠羽，此三種混凝機制形成的膠羽均較未經混凝前處理之反洗水顆粒大。

對於沉澱網除機制而言，在慢混開始 3 分鐘後膠羽達到最大粒徑，之後膠羽粒徑逐漸變小，此為膠羽破碎現象，以電中性機制而言，在慢混開始後 4 分鐘達到最大粒徑，至於電性補丁機制，則於慢混 9 分鐘後膠羽為最大粒徑，此穩定時間之差異是因為加藥量不同所成，低加藥量所含帶正電單體鋁及聚合鋁之總量較少，電性中合機制之鋁物種含量越多，去穩定且聚集顆粒的速度越快，達到最大粒徑之時間越短，故因加藥量之差異，沉澱網除機制可快速形成膠羽之最大粒徑。

由圖 4-5 可發現慢混結束後膠羽大小分別為  $140\mu\text{m}$  (SW) 、 $127\mu\text{m}$  (CN) 及  $109\mu\text{m}$  (EPE)，碎型維度而言，以 EPE 形成的膠羽最大，其次為 CN 形成的膠羽，以 SW 機制生成之膠羽碎型維度為最低，其碎型維度分別為 2.14、2.06 及 1.90，可知 SW 升成的膠羽粒徑雖大，卻較為鬆散，而 EPE 機制所成的膠羽粒徑較小卻較為緊實。

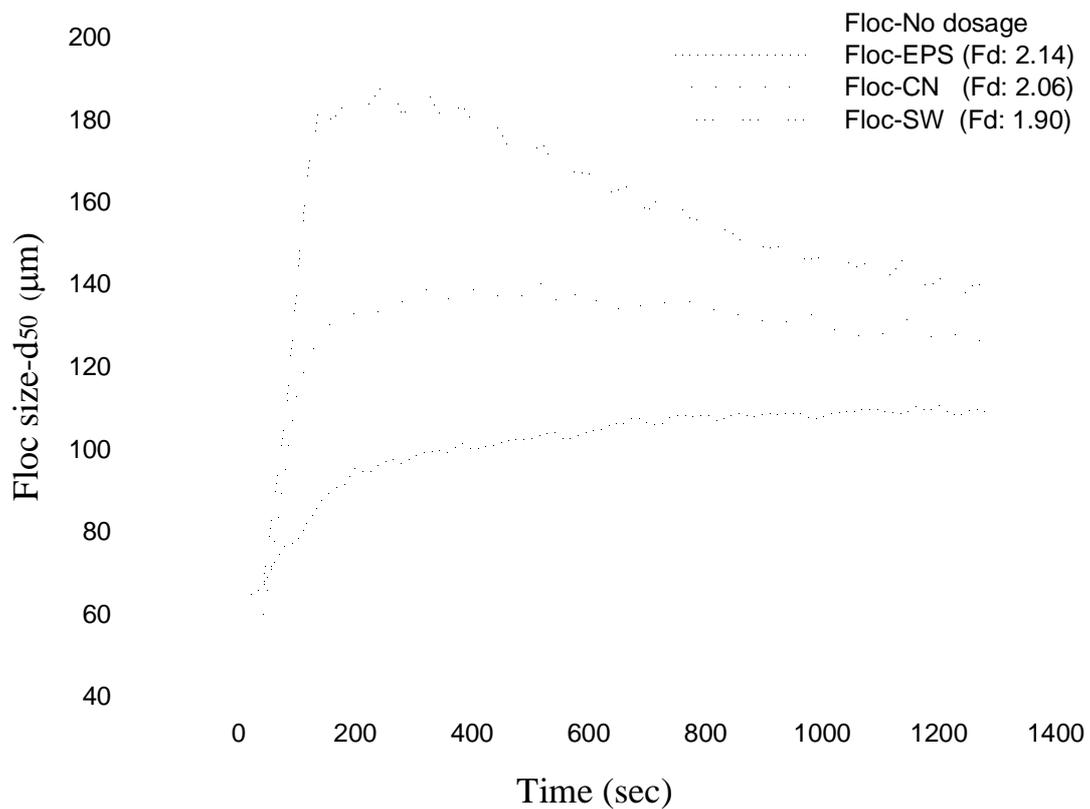


圖 4-5 不同混凝機制混凝狀態下膠羽粒徑變化(即時監測)

由 Kozeny-Carman 公式可知膠羽粒徑越大，其濾餅阻抗越小，所成過膜通量越大，於此並不符合實驗中結果，推估可能反沖洗廢水為二次混凝之水樣，故膠羽強度小，膠羽在抽氣過濾時破壞，造成原本較大的膠羽破碎，故進行膠羽強度常數的量測。

## 2. 膠羽強度常數

膠羽的強度大小以膠羽強度常數作為指標，其常數值為膠羽大小與攪拌速度之關係的回歸斜率值，強度常數越小則代表膠羽越不易破碎，強度越強，反之常數越大則代表膠羽易破壞，強度越小。其不同混凝機制之膠羽強度常數如圖 4-6 所示，可發現以電性補丁機制所形成之膠羽強度最強，其次為快混電中性點所成的膠羽，強度最低的則為沉澱網除機制所成的膠羽，其膠羽強度常數依次分別為 0.2817、0.3574 及 0.3833。對於鋁鹽膠羽強度常數，P. Jarvis (2005) 總整許多先前的文獻(Jarvis et al., 2005)，顯示其值因加藥量或有機物濃度含量不同而不同，介於 0.43~0.63。

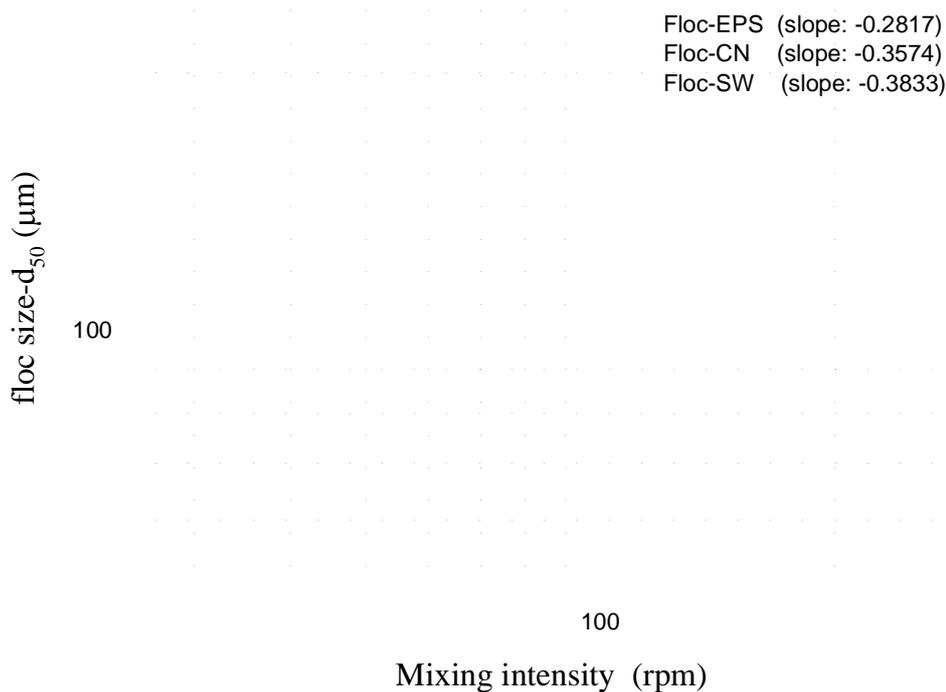


圖 4-6 不同混凝機制之膠羽強度常數

### 4.2.3 濾餅特性.

不同混凝機制下，膠羽結構、膠羽大小及膠羽強度亦不同，然而膠羽特性的差異對於濾餅有何影響，於下探討:

#### 1. 濾餅比阻抗隨過濾時間之變化

對於不同混凝機制膠羽所成的濾餅比阻抗亦不同，以沉澱網除機制而言，其比阻抗最大，其次為 CN 機制所成之濾餅，而最低則為電性補丁機制所成濾餅比阻抗。由圖 4-7 發現，碎型維度影響濾餅比阻抗，進而影響過膜通量，不同混凝機制下生成之膠羽亦有不同的碎型維度，EPE 機制之膠羽碎型維度最大，膠羽結構較為緊實，故濾餅孔隙較大阻抗小，反之 SW 機制其膠羽碎型維度較低，膠羽較鬆散易破碎，降低其孔隙率，故本研究之水樣碎型維度越大與濾餅阻抗越小。

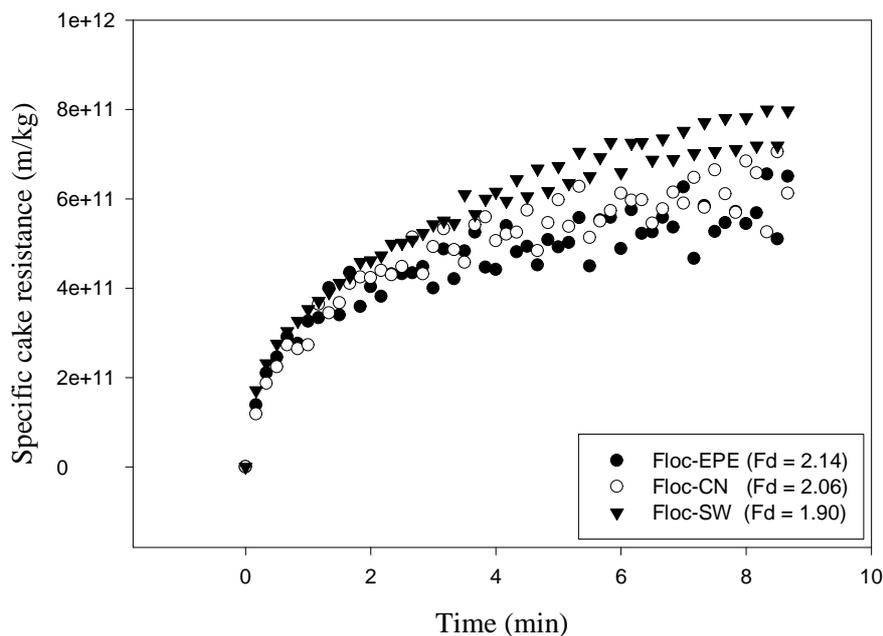


圖 4-7 不同混凝機制所成濾餅比阻抗隨過濾時間之變化

## 2. 濾餅壓縮係數

因為無法直接量測濾餅之孔隙率，故以濾餅壓縮係數作為濾餅壓密程度的比較，當壓縮係數越大則濾餅可壓縮性就越大，孔隙率也較低，反之壓縮係數小，其濾餅可壓縮性小，孔隙率大。

由圖 4-8 顯示已電性補丁機制所成之濾餅其壓縮係數最小，其次為快混電中性時膠羽所形成之濾餅，沉澱網除機制所成之濾餅壓縮係數最大，其壓縮係數依次分別為 0.8197、0.9171 及 1.1486。由濾餅壓縮性的大小可對應於通量試驗的結果，壓縮性越大，其濾餅孔隙較小，故過膜通量越低。

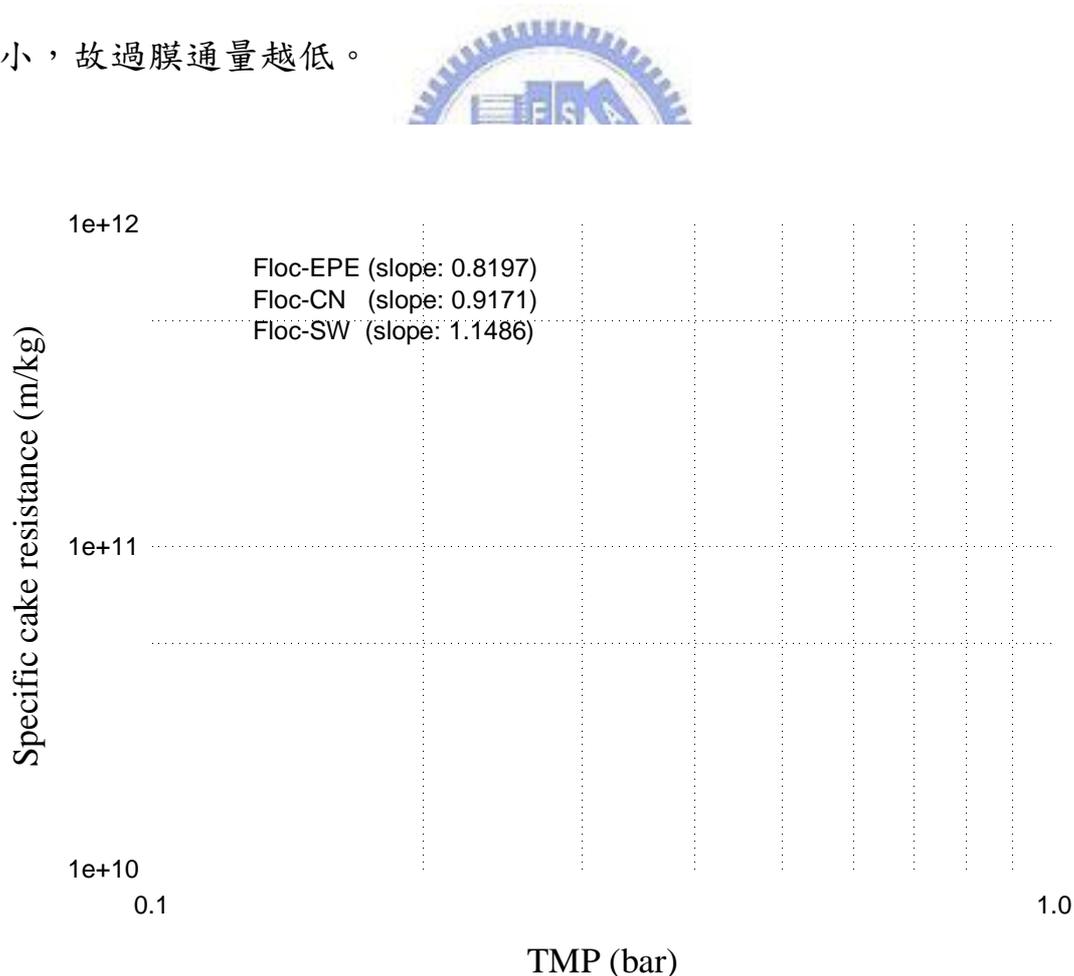


圖 4-8 不同混凝機制之濾餅壓縮係數

#### 4.2.4 小結

圖 4-8 亦可知濾餅阻抗隨膠羽碎型維度越大而越低，碎型維度為膠羽結構之指標，越大則越接近實心球體，值越低膠羽越鬆散，故本研究中膠羽結構越緊實濾餅阻抗越小。

整理以上膠羽特性實驗於表 4-4，可發現膠羽粒徑、膠羽強度常數及濾餅壓密係數越大其濾餅比阻抗越大，過膜通量也越低。至於本實驗膠羽粒徑不同於許多文獻的結果，如 Guan et al. (2001)提出修改後的 C-K 公式，說明粒徑越大濾餅阻抗越低。本研究卻得到相反的結果相反，粒徑越大濾餅阻抗越大，推測為反沖洗水是二次混凝水，故膠羽強度低，於薄膜過濾時可能造成破碎，使原本粒徑較大的膠羽破碎成粒徑較小的膠羽，因此綜合膠羽強度常數來看，膠羽越大，膠羽強度越低，濾餅阻抗越大，反之膠羽越小，膠羽強度強，濾餅阻抗越小。至於濾餅壓密係數 (n)，表 4-4 顯示，EPE 膠羽所成濾餅之壓密係數較低，其次為 CN，以 SW 所成濾餅壓密係數最大，可知濾餅比阻抗越大與濾餅壓密性越高。

表 4-4 濾餅比阻抗與膠羽特性參數

	$\alpha$ (m/kg)	$d_{50}$ ( $\mu$ m)	$\gamma$	n	d F
Floc (EPE)	5.4633E+11	110	0.2817	0.8197	2.14
Floc (CN)	5.9952E+11	127	0.3574	0.9171	2.06
Floc (SW)	7.1918E+11	140	0.3833	1.1486	1.90

### 4.3 不同鋁型態含量混凝處理對於過膜通量之影響

對於不同鋁型態含量之混凝劑均採用相同加藥量 1ppm，首先必須確認所用混凝劑之聚鋁含量，以其最佳濁度去除 pH 做為前混凝條件，進行膠羽特性測量及薄膜通量變化之實驗，使了解膠羽特性對於通量之影響。

#### 4.3.1 混凝劑鋁型態含量

##### 1. Al<sub>i</sub> Ferron 逐時螯合比色法

Ferron 比色法可將各類鋁物種大致分為 Al<sub>a</sub>、Al<sub>b</sub> 及 Al<sub>c</sub> 三類，三個鋁原子以下的鋁物種歸於 Al<sub>a</sub>，聚合態的鋁為 Al<sub>b</sub>，高聚合型態歸為 Al<sub>c</sub>，將本實驗使用之 3 種混凝劑 PACI-3、PACI-2、PACI-1 以 Al<sub>i</sub> Ferron 逐時螯合比色法進行鋁型態含量的分析，結果如表 4-5。

PACI-3 中 Al<sub>b</sub> 含量高達 96%，Al<sub>a</sub> 約為 4%，Al<sub>c</sub> 含量為 0%，為高含量聚合鋁之混凝劑，檢測 PACI-2 之 Al<sub>a</sub>、Al<sub>b</sub> 及 Al<sub>c</sub> 含量分別為 19%、65.8%、15.2%，及及 PACI-1 之 Al<sub>a</sub>、Al<sub>b</sub> 及 Al<sub>c</sub> 含量分別為 8%、42.3% 與 49.7%，可知 PACI-2 聚合鋁佔 65%，而 PACI-1 主要以單體鋁及高聚合態鋁物種為主。

##### 2. 核磁共振法(<sup>27</sup>Al NMR)

核磁共振法(<sup>27</sup>Al NMR)可以明確鑑定出單體鋁、二聚體及 Al<sub>13</sub> 聚合體，其中化學位移(ppm)反映鋁核處的局部化學型態，是用來進行

結構測定的依據，不同鋁聚合型態根據其化學位移不同可分別鑑定出，主要量測的鋁型態參考表 2-5，以本實驗使用之三種混凝劑進行液態核磁共振分析結果如圖 4-9，鋁型態含量定量值於表 4-5。

PACI-3 所含  $Al_{13}$  為 95.8%，代表其聚合態鋁大多為  $Al_{13}$ ，PACI-2 所含  $Al_{13}$  為 60%， $Al_u$  含 23.4%，因為有少許  $Al_b$  被分在  $Al_u$ ，故造成  $Al_b$  量大於  $Al_{13}$  量以及  $Al_c$  量小於  $Al_u$  量，至於 PACI-1 以液態核磁共振分析出  $Al_{13}$  含量為 6.8%，與  $Al_i$  Ferron 法測出的含量 8% 相當接近。

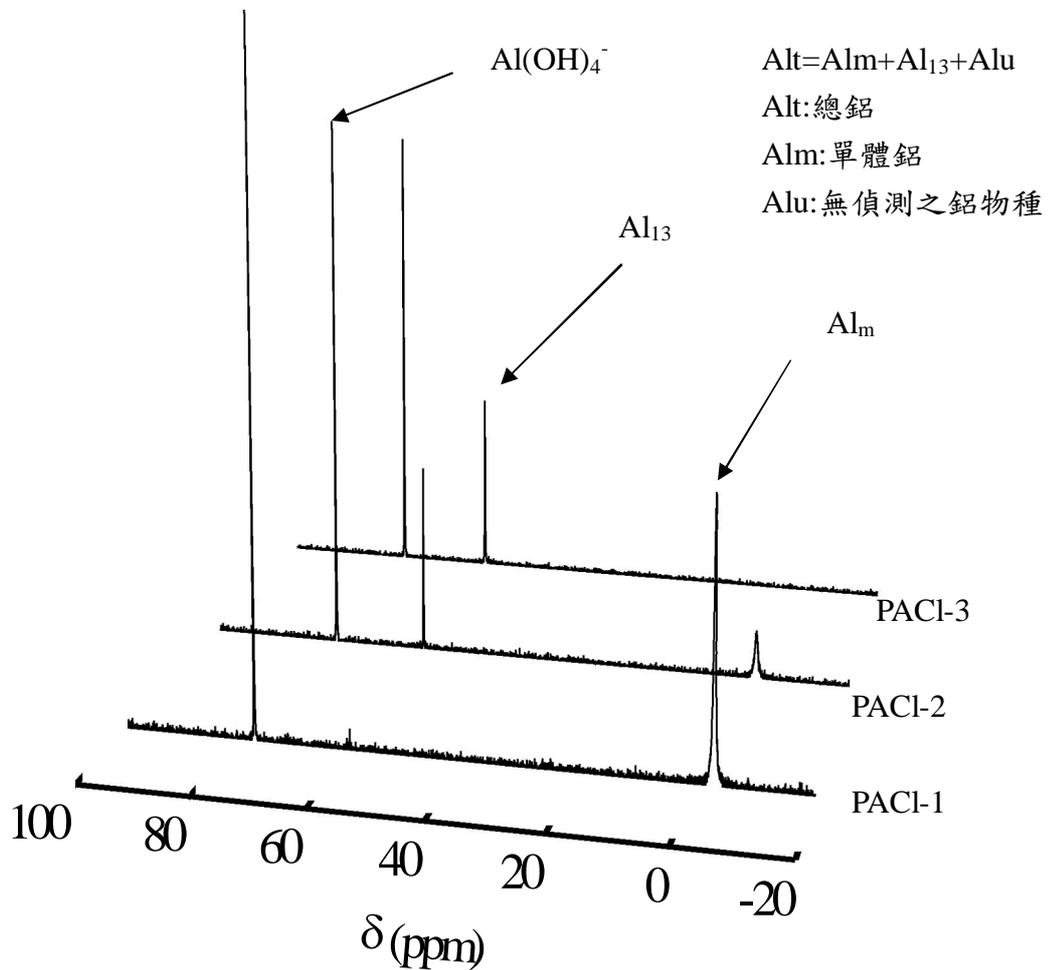


圖 4-9 不同聚鋁物種含量混凝劑的 Liquid-state  $^{27}Al$  NMR 圖譜

表 4-5 本研究使用於預先混凝步驟之混凝劑鋁型態分佈情形

Coagulants	Al <sub>T</sub> (M)	B	pH	Ferron (%)			NMR (%)		
				Al <sub>a</sub>	Al <sub>b</sub>	Al <sub>c</sub>	Al <sub>m</sub>	Al <sub>13</sub>	Al <sub>u</sub>
PACl-1	0.04	1.4	3.8	42.3	8	49.7	38.4	6.8	54.8
PACl-2	0.04	2.1	4.06	19	65.8	15.2	16.6	60	23.4
PACl-3	0.05	—	4.72	3.7	96.3	0.0	0	95.8	4.2

### 4.3.2 最佳 pH

圖 4-10 (a)為 PACl-3 混凝劑，在 1ppm 加藥量下，由 pH5 至 10，量測其快混狀態之界達電位，及沉澱 15 分鐘之殘餘濁度，由圖可見 pH 為 9 時，界達電位接近 0.5 mv，且隨 pH 值下降界達電位也隨之增強表面負電，且此時殘餘濁度最低約為 4 NTU，故 Al<sub>b</sub> 含量 90% 之混凝劑選定加藥 pH 為 9。當 pH 值小於 7 後發現殘餘濁度有下降之趨勢，推測原因如下：

有機物吸附於顆粒物上有兩種途徑，一種為陰離子交換(ligand exchange)，主要是由有機物的羧基與氫氧基之官能基與固體顆粒物表面的氫氧官能基進行陰離子的取代結合反應<sup>(Tipping et al., 1981)</sup>，而陰離子交換受到 pH 變化而影響，當 pH 下降其有機物越易吸附於顆粒或金屬氧化顆粒上<sup>(Murphy et al., 1990)</sup>，乃是因為 pH 會影響濁度顆粒表面上官能

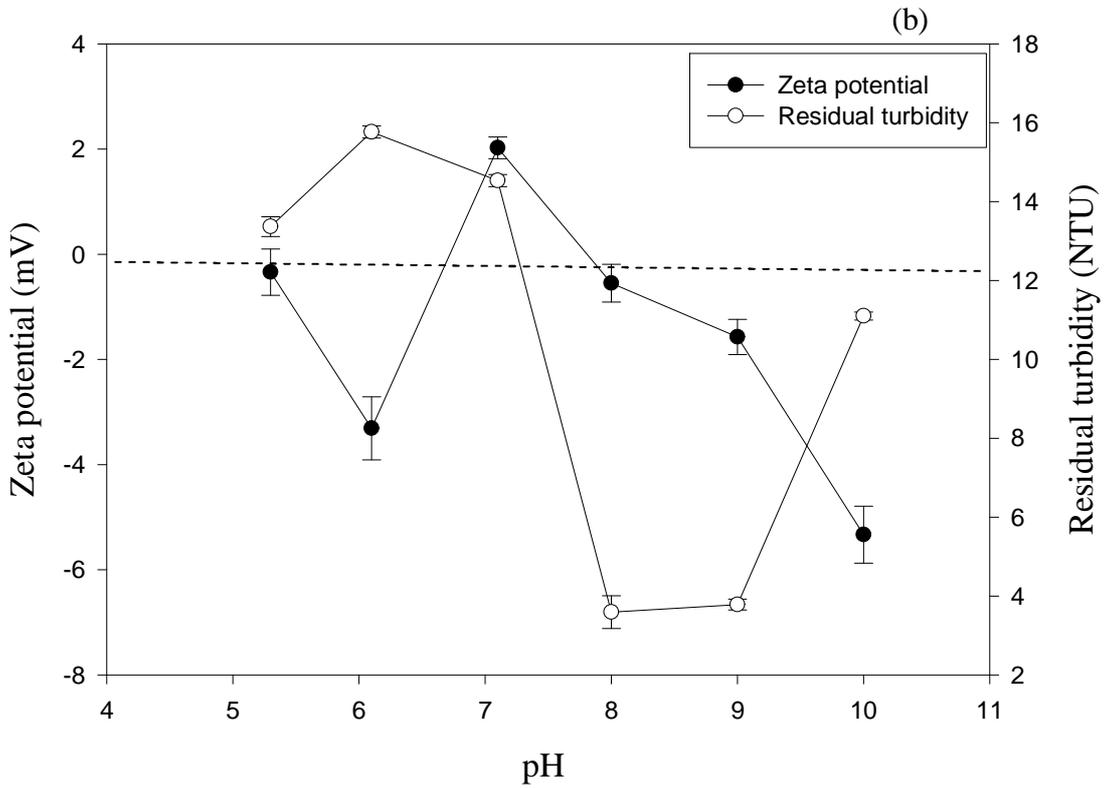
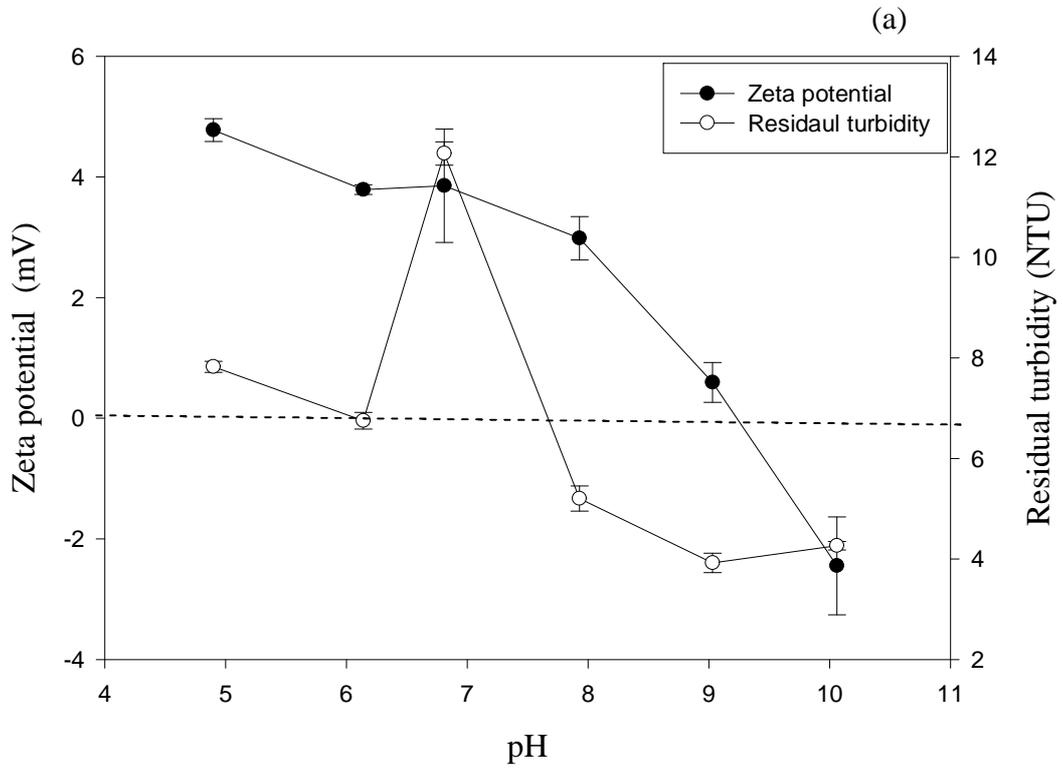
基的質子去留，故會影響到陰離子交換的結合機制。另一種則是疏水性吸附(hydrophobic adsorption)，此途徑喜歡發生於低 pH 環境時，但是 pH 小於  $pH_{zpc}$  時，並無法判斷此時的吸附為電性吸附還是疏水性吸附，在高 pH 值時可能發生疏水性吸附力大於電荷斥力，使有機物吸附於固體顆粒上<sup>(Lyklema et al., 1986)</sup>。此對於高分子有機物為主要的吸附機制。

而一般有機物在水體中分為溶解性有機物及吸附於顆粒上之有機物，若  $Al_{13}$  與水體中有機物接觸會被分解成單體鋁(monomer)、雙體鋁(dimer)及寡聚體(oligomer)，隨後再形成單體鋁，接著因水體環境 pH6 再次水解聚合為氫氧化鋁沉澱物<sup>(Masion et al., 1994, Masion et al., 2000)</sup>，而當水體環境之 pH 約 6 時，此時因陰離子交換及疏水性吸附的作用造成有機物吸附於顆粒上的數量較 pH 7 時多， $Al_{13}$  會與吸附於顆粒上之有機物反應成單體或寡聚體鋁，之後進而於顆粒上形成氫氧化鋁，當顆粒達到可沉降的重量時就會自行沉降，且沉降途中仍會進行掃除小顆粒的作用，相較於 pH 7 時，較少有機物吸附於顆粒上，當  $Al_{13}$  與水體中有機物接觸時仍會被分解成 oligomer (dimer 與 trimer) 進而水解為氫氧化鋁，但因反洗水濁度高氫氧化鋁不易掃除影響濁度去除效率。此外偏酸性環境下造成濁度顆粒去除效果增加的另一種可能，乃是有機物在酸性環境下減弱  $Al_{13}$  電性使之互相聚集，使濁度去

除效果增加，以上機制作為推測 pH 6 時殘餘濁度較 pH 7 低之原因。

圖 4-10 (b)為 PACl-2 之混凝劑，在 1 ppm 加藥量下，由 pH5 至 10，量測其快混狀態之界達電位，及沉澱 15 分鐘之殘餘濁度，由圖可見 pH 為 8 時，界達電位接近-0.5 mv，且殘餘濁度最低約為 3.5 NTU，故  $Al_b$  含量 60%之混凝劑選定加藥 pH 為 8。至於當 pH 為 5 時殘餘濁度較低於 pH 6 之殘餘濁度，也可以有機物在酸性條件下可幫助鋁物種聚集來解釋，也可發現 PACl-2 之  $Al_{13}$  含量較 PACl-3 低，故出現濁度下降之 pH 較低，且殘餘濁度下降的比例也較少。

圖 4-10 (c)為 PACl-1，在 1 ppm 加藥量下，由 pH 5 至 10，量測其快混狀態之界達電位，及沉澱 15 分鐘之殘餘濁度，由圖可見 pH 為 9 時，界達電位接近-2 mv，且殘餘濁度最低約為 5.5 NTU，故 PACl-1 選定加藥 pH 為 7。另外，結果顯示 pH 大於 7 或小於 7 殘餘濁度均會增高，乃是因為 pH 大於 7 後鋁型態逐漸轉化為鋁酸根造成濁度去除效果下降 (Sposito, G, 1996)，pH 小於 7 時，因鹼度不夠無法將單體鋁轉化成聚合態或高聚合態之鋁型態造成濁度去除效果不佳。



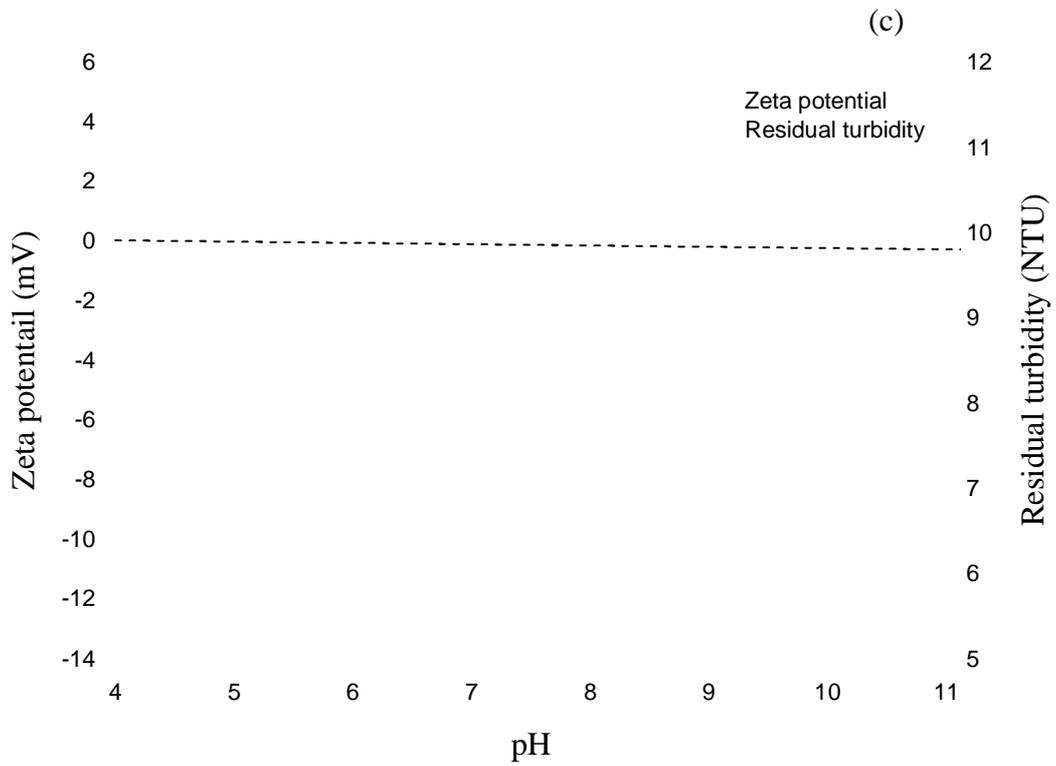


圖 4-10 (a)PACI-3、(b)PACI-2 及(c)PACI-1 加藥 1 ppm 混凝 SFBW 之 pH 對於混凝後上層液殘餘濁度之影響

### 4.3.3 薄膜長期通量變化

新竹第一淨水場反沖洗水以不同混凝劑預先混凝處理薄膜微過濾之通量隨濾液變化情形如圖 4-11 (a)、(b) 及 (c) 所示，而無預先混凝處理之過膜通量變化情形如圖 4-11 (d)。薄膜操作中，對於薄膜通量與操作壽命均須考量，故進行 9 週期的薄膜操作試驗，每週期通量達 450 mL 為停止操作時機，抽氣泵控制抽氣壓為 500 mmHg (0.6653bar)。將各週期之薄膜平均通量算出繪於圖 4-12 (a)，由圖 4-12 (a) 可發現經由預先混凝處理後，薄膜通量均有所提升，其中以 PACI-3 之混凝劑愈混凝處理後之薄膜通量為最高，9 次操作週期之相對通量( $J/J_0$ )介於 0.67 至 0.57，其次為 PACI-2 混凝劑，其 9 個運作週期相對通量( $J/J_0$ )介於 0.62 至 0.51，PACI-1 之混凝劑預先混凝處理之薄膜平均通量最低，9 次操作週期之相對通量( $J/J_0$ )介於 0.56 至 0.49，然而沒有經由預先混凝直接過膜處理之通量較有預先混凝處理過膜之通量低，9 次操作週期之相對通量( $J/J_0$ )介於 0.54 至 0.45，故可發現 9 次操作週期薄膜平均通量大小為 PACI-3 > PACI-2 > PACI-1 > 無預混之水樣。

於每週期過膜結束立即反沖洗薄膜（氣洗）反洗後再以 30 mL 去離子水沖洗薄膜表面，沖洗完畢後立即過濾去離子水，結果如圖 4-12 (b)，顯示不同聚鋁含量混凝劑的前混凝處理過膜後之清水通量差異不大，但均呈現隨薄膜使用次數越長相對清水通量越低的趨勢，以使用第七個週期為分界，使用七個週期以前，PACI-1 之混凝劑造成的薄膜孔隙阻塞較嚴重 (0.46~0.77)，以 PACI-3 之混凝造成的薄膜孔隙阻塞最輕微 (0.43~0.77)，但使用週期超過七次後，推測此時薄膜孔隙阻塞已達飽和故不同鋁型態含量之混凝劑前混凝處理過膜反洗後之清水通量接近，且跟無預混處理過膜反洗之清水通量也相近，

可知於七次操作週期前預先混凝處理仍可減少直接過膜所造成不可回復性阻塞之程度。

過膜通量減少可歸咎於兩大原因，一是薄膜孔洞阻塞，造成不可回復的阻塞，另一則為濾餅所形成的阻抗，可發現經由預先混凝處理後薄膜不可回復的阻塞降低，而薄膜通量均有所提升，然而不同混凝機制所造成的薄膜孔洞阻塞差異不大，平均通量卻仍有明顯差異，由此可推斷此為濾餅阻抗造成的薄膜通量差異。

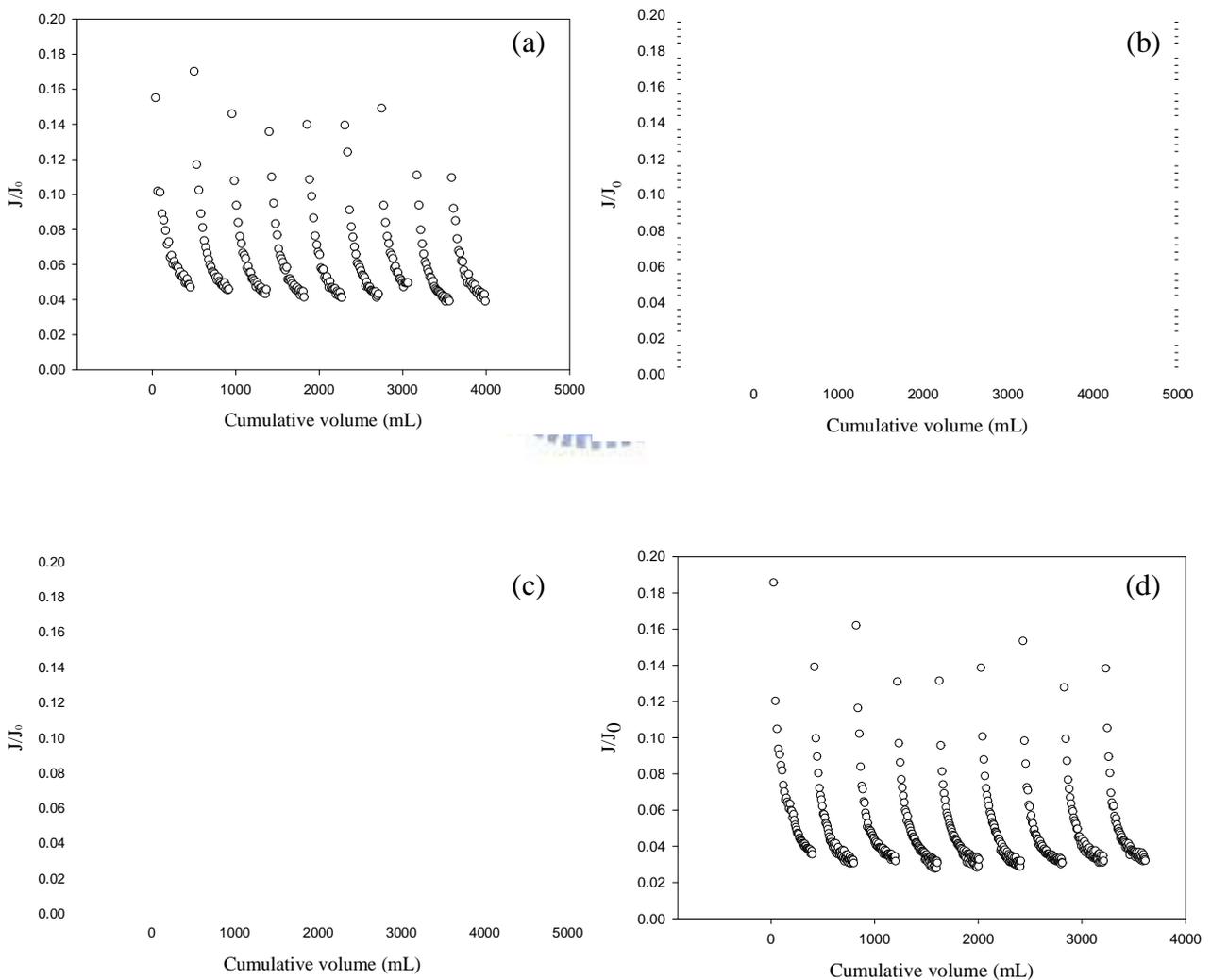


圖 4-11 (a)聚合鋁( $Al_3$ )含量 90%之混凝劑、(b)聚合鋁( $Al_3$ )含量 60%之混凝劑、(c) SHOWA 混凝劑及(d)未加藥 預先混凝處理於微薄膜過濾

之週期通量變化

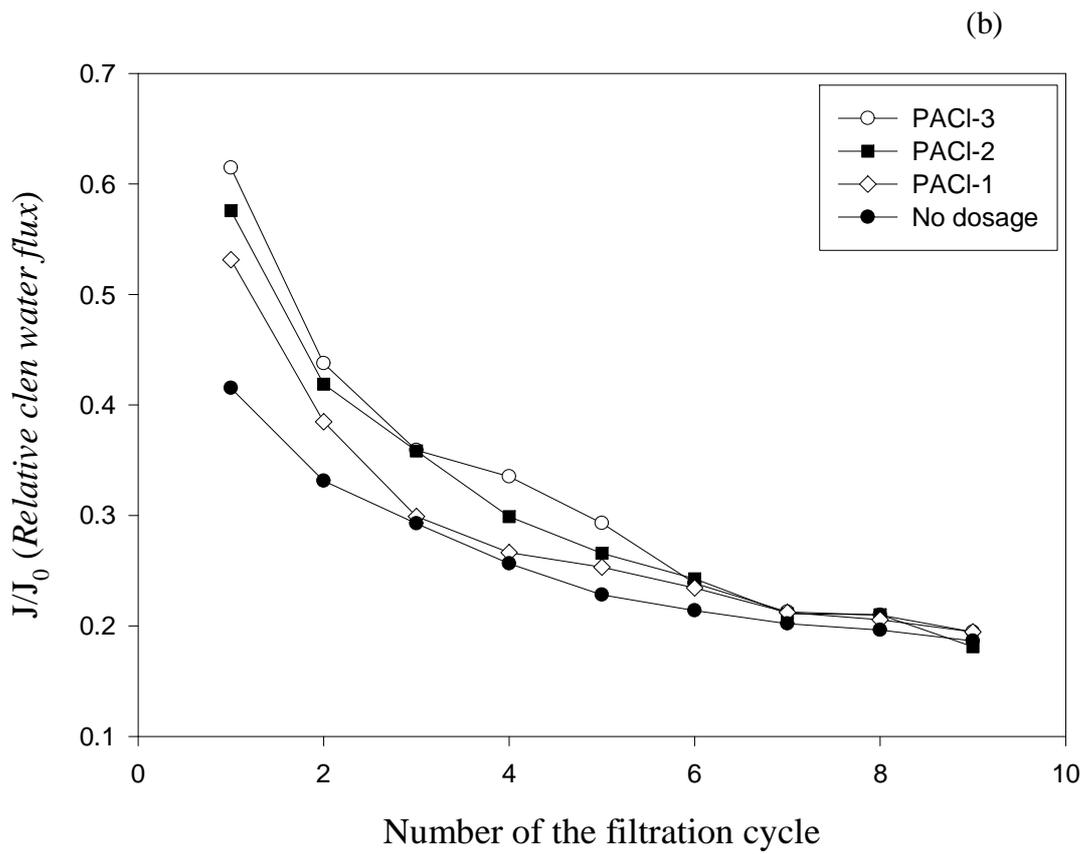
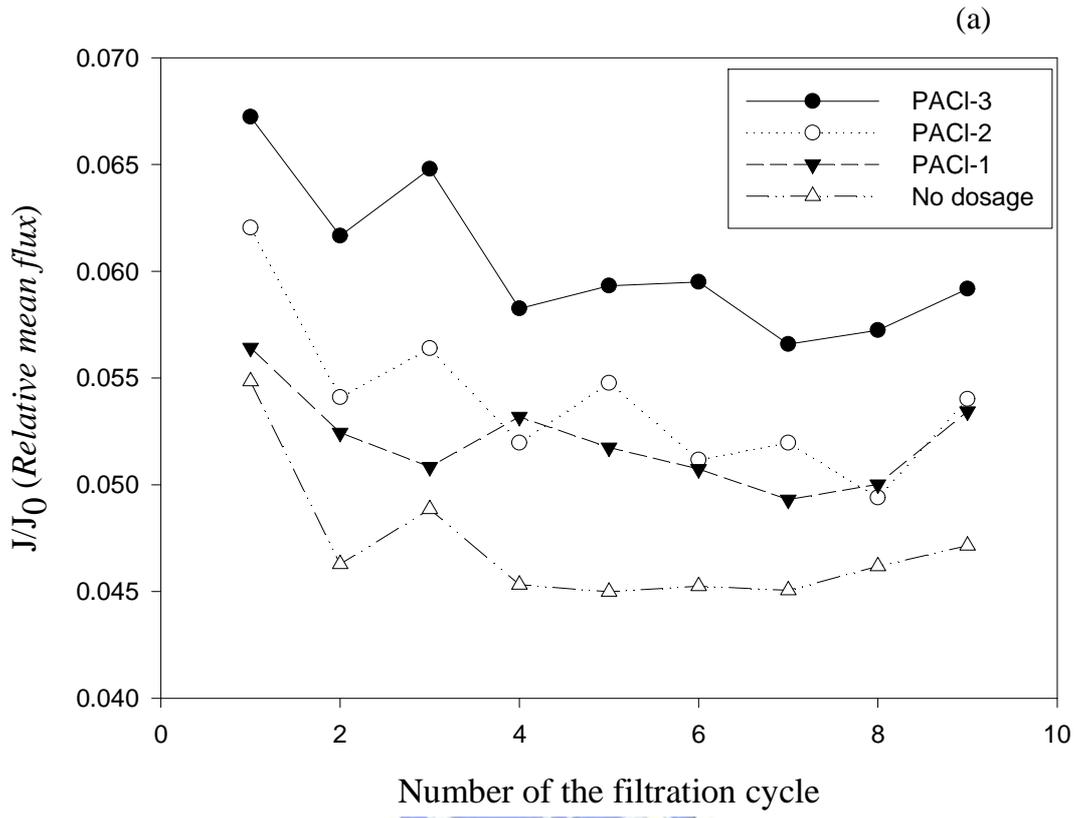


圖 4-12 反沖洗水預先混凝處理過濾 (a) 不同混凝劑之各週期平均相對通量變化及 (b) 不同混凝劑之各週期相對清水通量

#### 4.3.4 不同鋁型態含量混凝劑之膠羽特性

##### 1. 膠羽粒徑變化監測及碎型維度測量

圖 4-13 為快混 1 分鐘及慢混 20 分鐘時的膠羽變化情形，可發現慢混結束後以 PACI-1 混凝劑混凝所形成的膠羽最大，粒徑為 114E m，其次為聚鋁含量為之 60% 混凝劑混凝所成膠羽，其粒徑為 104E m，粒徑最小的聚鋁含量 90% 之混凝劑所形成的膠羽，大小約為 94E m，此三種混凝劑混凝形成的膠羽均較未經混凝前處理之反洗水顆粒大，而砂濾反沖洗水之粒徑為 20E m，單獨將其進行 1 分鐘 200rpm 快混及 20 分鐘 30rpm 慢混所成粒徑為 83E m，顯示反沖洗水為濾池截留物所沖出之水樣，含有已混凝之破碎膠羽顆粒，故直接經由快混慢混的過程仍可使其顆粒放大。

而以 Kozeny-Carman 公式(式 7)來看膠羽粒徑越大其濾餅阻抗越小，所呈現過膜通量也越大，但是由圖 4-12 (a)可發現相反的結果，各種混凝劑投加後混凝完成膠羽大小分別為 PACI-1 > PACI-2 > PACI-3，但是過膜之通量卻為 PACI-3 > PACI-2 > PACI-1，此與之前的文獻有不同的結果<sup>(Guan et al.,2001)</sup>，乃是膠羽受到破壞造成的通量差異，於濾餅壓縮係數章節有詳細說明。

對於 PACI-3 之混凝劑而言，在快混階段(1 分鐘內)膠羽達到最大粒徑，因為  $Al_b$  含有高電性(+3 至+7)可快速聚集顆粒使其放大，故在快混期間就可達到最大粒徑，於慢混時顆粒緩慢成長至慢混結束，期間發現仍有膠羽粒徑下降的趨勢，推測此為膠羽破碎現象，文獻指出有機物會破壞聚合鋁( $Al_b$ )成為單體鋁( $Al_a$ )，於自然水體環境下單體鋁會轉化成氫氧化鋁，故少部分不緊實的膠羽形成，造成粒徑下降的趨勢。相對於 PACI-2 混凝劑及 PACI-1 混凝劑達到最大粒徑的速度較慢，此仍是因為含高電性之鋁型態物種含量較低，且此二種膠羽下降的趨勢均較 PACI-3 混凝劑明顯，乃是因為與  $Al_c$  型態含量有關， $Al_c$  混凝所成的膠羽較為鬆散，在慢混狀態下仍會破壞，直至慢混結束。

由圖 4-12 可發現慢混結束後膠羽大小分別為  $94\ \mu m$  (PACI-3) 、 $104\ \mu m$  (PACI-2) 及  $114\ \mu m$  (PACI-1)，碎型維度而言，以 PACI-3 形成的膠羽最大，其次為 PACI-2 形成的膠羽，以 PACI-1 機制生成之膠羽碎型維度為最低，其碎型維度分別為 2.17、2.11 及 2.04，可知 PACI-1 升成的膠羽粒徑雖大，卻較為鬆散，而 PACI-3 機制所成的膠羽粒徑較小卻較為緊實。

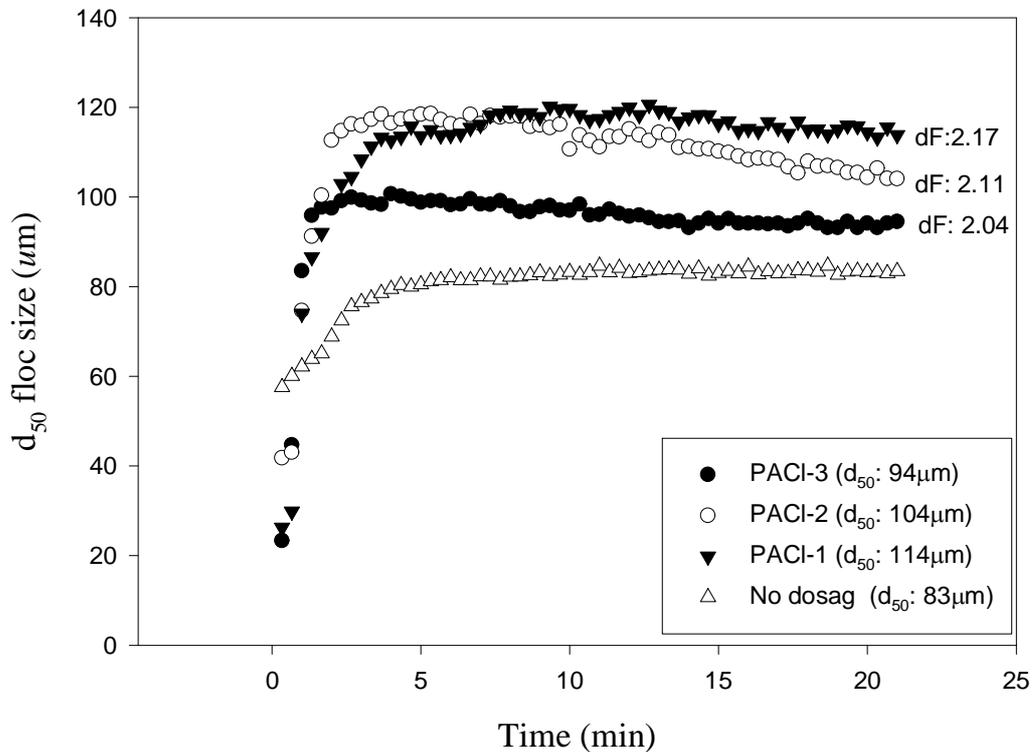


圖 4-13 不同聚鋁含量混凝劑混凝過程中膠羽粒徑變化即時監測  
(快混 1 分鐘 200 rpm，慢混 20 分鐘 35 rpm)

## 2. 膠羽強度常數

膠羽的強度可以膠羽強度常數大小作為指標，其值為膠羽大小與攪拌速度之關係的回歸斜率值，強度常數越小則代表膠羽於攪拌的過程中越不易破碎，強度越強，反之常數越大則代表膠羽於攪拌過程中容易破壞，強度越小。本實驗快混一分鐘 200 rpm 接著 20 分鐘 35 rpm 之慢混，之後依次以 35 rpm、60 rpm、100 rpm 及 200 rpm 破壞膠羽 15 分鐘，並監測其膠羽破壞後之膠羽粒徑，進而回歸求膠羽強度。

其不同混凝劑所成之膠羽強度常數如圖 4-14 所示，可發現以 PACI-3 混凝所形成之膠羽強度最強，約為 0.2834，其次為 PACI-2 混凝所成的膠羽，其膠羽強度常數為 0.3337，強度最低的則為 PACI-1 混凝所成的膠羽，其膠羽強度常數為 0.3780，由此結果可知 PACI-3 的膠羽較不易受到外力破壞，而 PACI-1 混凝所成的膠羽較易受到外力破壞。

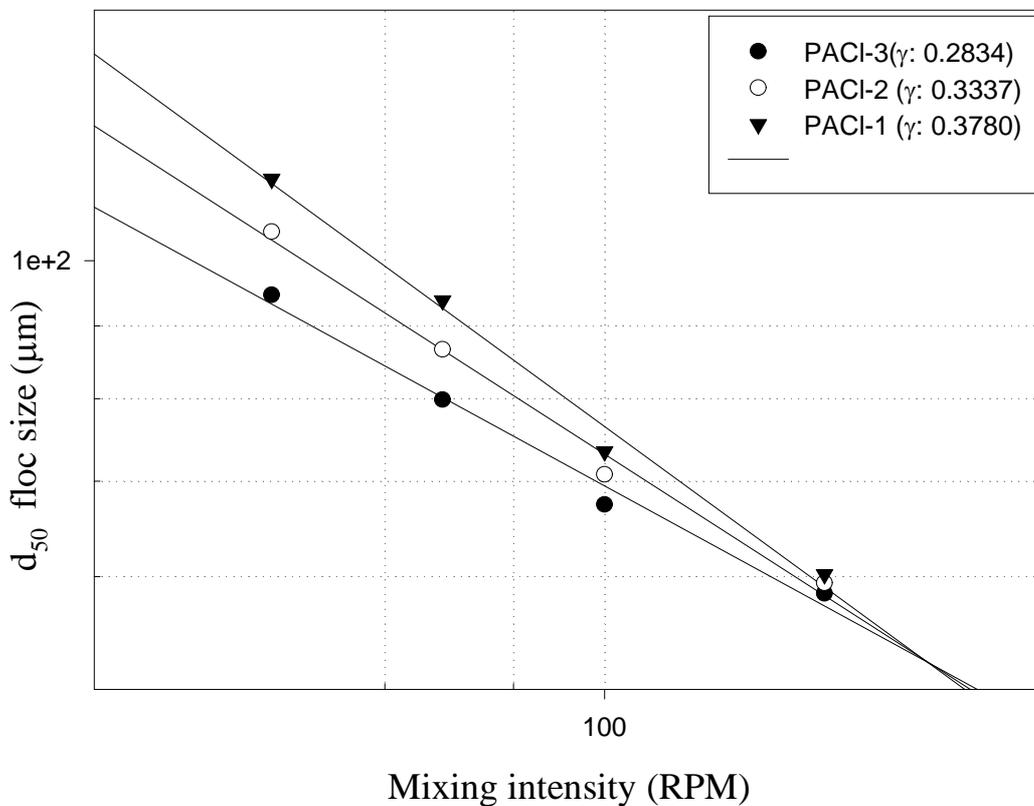


圖 4-14 不同混凝劑混凝所成之膠羽強度常數 (200rpm 快混 1 分鐘→35rpm 慢混 20 分鐘→選定破壞膠羽攪拌轉速)

### 4.3.5 濾餅特性

為了解膠羽特性對於薄膜上之濾餅特性的影響，針對不同鋁型態含量的混凝劑混凝後，探討其濾餅比阻抗大小與濾餅壓縮性，進而了解通量與膠羽特性的關聯與影響。

#### 1. 濾餅比阻抗與過濾時間試驗

由圖 4-15 可知以 PACI-3 之膠羽碎型維度約為 2.2，過濾 35 分鐘後其濾餅比阻抗約  $2.2 \times 10^{11}$ ，PACI-2 之混凝劑所成膠羽碎型維度約為 2.1，過濾 35 分鐘後其濾餅比阻抗約為  $2.5 \times 10^{11}$ ，膠羽碎型維度最低者為 PACI-1 混凝而成之膠羽，其值約為 2.0，過濾 35 分鐘後濾餅阻抗約為  $2.7 \times 10^{11}$ ，濾餅阻抗大小影響到過膜通量，比照各週期操作過膜平均通量 (圖 4-12(a))，可發現濾餅阻抗小者其平均通量較大，膠羽結構影響濾餅阻抗，膠羽碎型維度越大其所成濾餅比阻抗越小，故過膜通量也越高。

不同鋁型態含量混凝劑下生成之膠羽有不同的膠羽結構(碎型維度)，由圖 4-15 可知膠羽碎型維度最大，其濾餅阻抗越小，乃因膠羽結構較為緊實且膠羽強度也較高，於抽氣過濾時較不易被過膜壓力破壞使濾餅孔隙率下降，反膠羽碎型維度較低，膠羽較鬆散易破碎，降低其孔隙率，但此推測仍須以濾餅壓縮係數試驗進一步佐證。

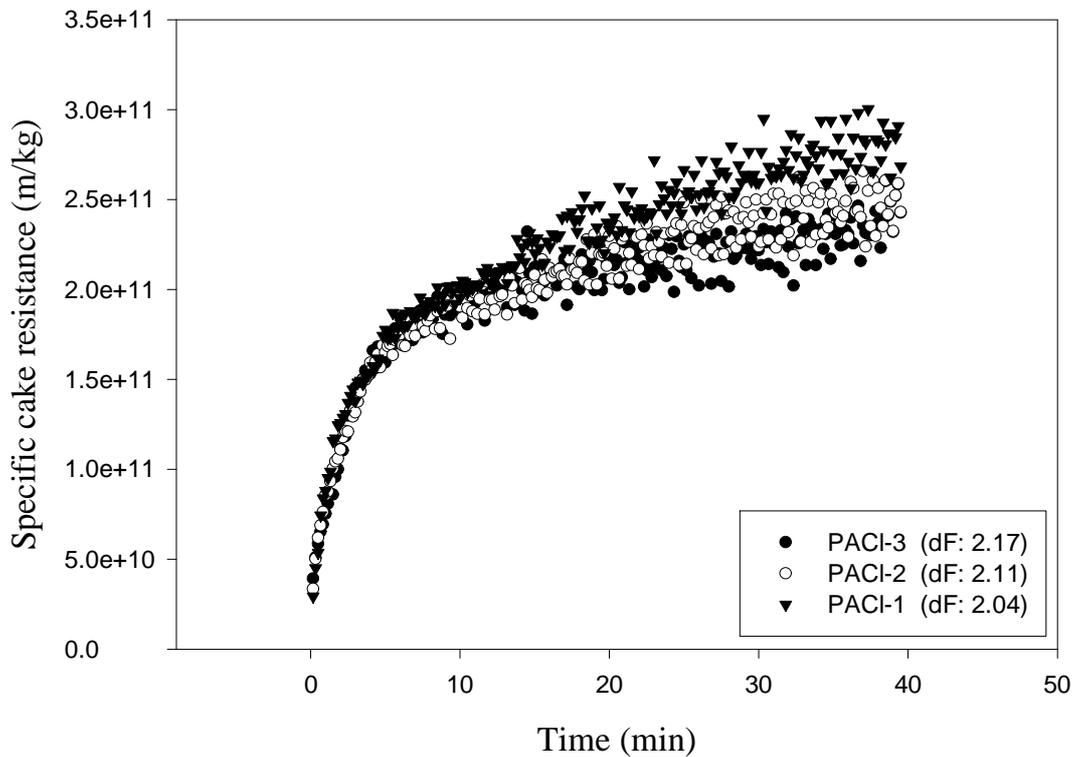


圖 4-15 投加不同聚鋁含量混凝劑所成濾餅比阻抗隨過濾時間變化



## 2. 濾餅壓縮係數試驗

濾餅壓縮係數作為濾餅壓密程度的指標，當壓縮係數越大則濾餅可壓縮性就越大，孔隙率也較低，反之壓縮係數小，其濾餅可壓縮性小，孔隙率大，由(12)式推導可得壓縮係數，本實驗選定 0.13、0.26、0.53 及 0.80 bar 作為過膜壓力，量測出相對濾餅比阻抗值進而回歸斜率值即為濾餅的壓縮係數。

濾餅壓縮係數實驗結果於圖 4-16，可發現已 PACI-3 混凝所成之濾餅其壓縮係數最小約為 0.7739，其次為 PACI-2 所形成之濾餅，其

壓縮係數為 0.8292，最後則以 PACI-1 混凝所成膠羽之濾餅壓縮係數最大，其壓縮係數為 0.8497。由濾餅壓縮性的大小可對應於通量試驗的結果，壓縮性越大，其濾餅孔隙較小，故過膜通量越低。

濾餅壓縮係數可進一步印證 PACI-1 混凝劑所成濾餅壓縮性較大，慢混後粒徑較大的膠羽其孔隙率應較大，濾餅阻抗也應該較低，但結果卻相反，膠羽粒徑較大者反而孔隙率較小比阻抗較高，乃因砂濾反沖洗水經由二次混凝聚集之膠羽強度較低<sup>(Jarvis et al.,2005)</sup>，易於薄膜上造成膠羽壓縮破壞，可經由濾餅壓縮係數大小關係進一步佐證。當 TMP 為 0.13 時，此時比阻抗大小為 PACI-3 > PACI-2 > PACI-1，若 TMP 為 0.26、0.53 及 0.80 時，濾餅比阻抗大小卻為 PACI-1 > PACI-2 > PACI-3。此現象可輔助說明當過膜壓力小不至於造成膠羽變形破壞，此時過膜通量隨膠羽粒徑越大而越大，當過膜壓力加大足以使膠羽破壞變形時，則須通盤考量膠羽結構( $d_F$ )、膠羽強度( $\gamma$ )及膠羽破壞變形後之形狀與粒徑大小，去判斷對於過膜通量的影響。

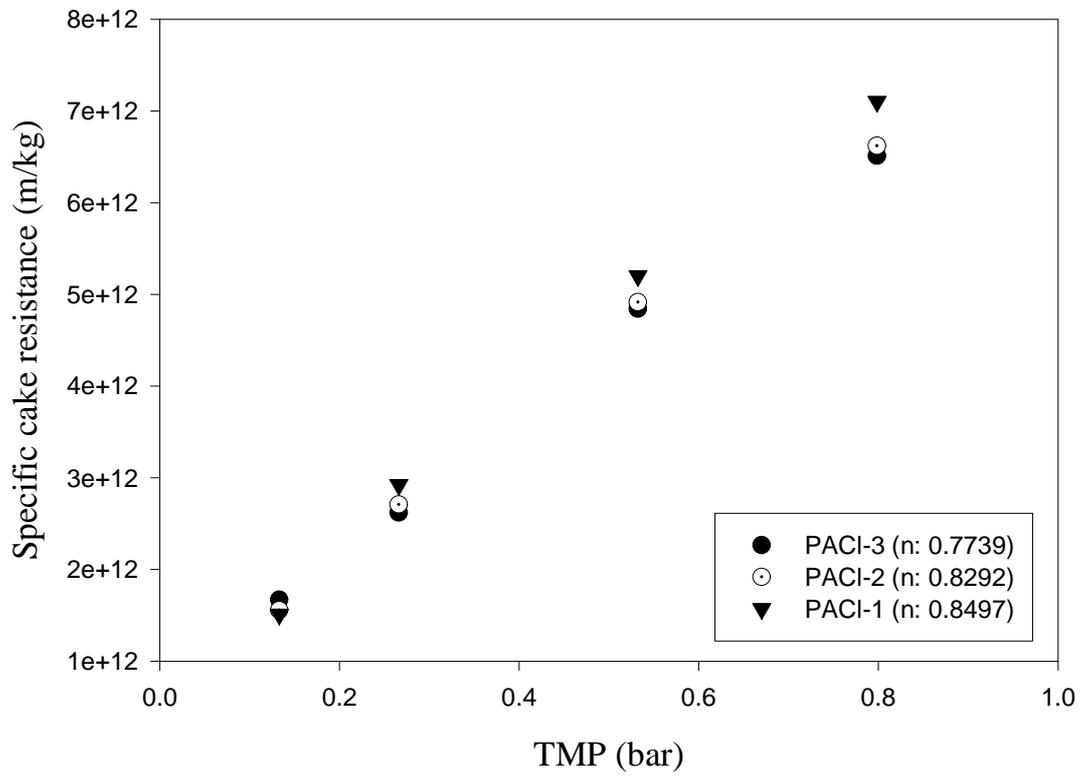


圖 4-16 投加不同混凝劑混凝所成膠羽之濾餅壓縮係數 (過膜壓力選  
定 0.13、0.26、0.53 及 0.80 bar)

#### 4.3.6 小結

本研究對膠羽特性的探討有膠羽強度、膠羽粒徑及膠羽結構三項，可知膠羽所成薄膜上的濾餅阻抗會影響直接過濾之薄膜通量，整理以上膠羽特性值於表 4-6，其探討如下：

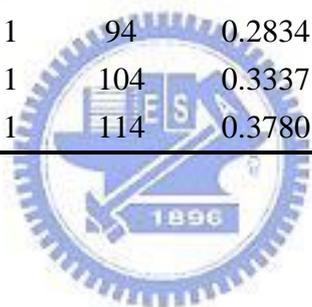
對於膠羽結構的影響，由表 4-6 可知濾餅阻抗隨膠羽碎型維度越大而越低，碎型維度為膠羽結構之指標，越大則越接近實心球體，值越低膠羽越鬆散，故本實驗中膠羽越緊實濾餅阻抗越小。

膠羽大小對於薄膜通量之影響，不同於先前的文獻結果<sup>(Guan et al.,2001)</sup>，Guan et al.提出修改後的 C-K 公式，說明粒徑越大濾餅阻抗越低。至於本實驗膠羽粒徑不同於許多文獻的結果，粒徑越大濾餅阻抗越大，推測原因為反沖洗水本實驗在 0.65 bar 的過膜壓力操作下其濾餅比阻抗隨慢混後膠羽粒徑越大反而越小，於 0.13 bar 的操作壓力下過膜，其膜上濾餅阻抗隨慢混後膠羽粒徑越大而越大，其原因可以膠羽強度解釋，本研究以反沖洗水為水樣，此為已混凝水，再次混凝處理形成膠羽強度低，於薄膜過濾時可能造成破碎，使原本粒徑較大的膠羽破碎成粒徑較小的膠羽，因此綜合膠羽強度常數來看，膠羽越大，膠羽強度越低，濾餅阻抗越大，反之膠羽越小，膠羽強度強，濾餅阻抗越小。

至於濾餅壓密係數 (n) ，由表 4-6 顯示，PACI-3 之壓密係數較低，其次為 PACI-2，以 PACI-1 所成濾餅壓密係數最大，此可再次佐證 PACI-3 所成的濾餅壓縮性較小，且孔隙率也較小，此時薄膜上濾餅通量與慢混後膠羽粒徑大小無關，須通盤考量所有膠羽特性作為提升通量的依據。

表 4-6 不同混凝劑慢混膠羽過膜所成濾餅比阻抗與膠羽特性參數

Coagulants	$\alpha$ (m/kg)	$d_{50}$ ( $\mu$ m)	$\gamma$	n	d F
Floc-PACI-3	2.3E+11	94	0.2834	0.7739	2.17
Floc-PACI-2	2.5E+11	104	0.3337	0.8292	2.11
Floc-PACI-1	2.8E+11	114	0.3780	0.8497	2.04



#### 4.4 MF 薄膜過濾水水質

反沖洗水經薄膜處理後，其過濾水將被收集，進行水質分析，結果如表 4-7 所示。由表 4-7 中可發現採用孔徑為 0.5  $\mu\text{m}$  的 MF 薄膜，污染物質皆有良好之去除效果，特別是濁度方面去除率可達 99% 以上，對於溶解性有機碳去除方面，因一般溶解性有機物分子大小多位於數奈米到一百奈米 (Laabs *et al.*, 2004)，因此對於本研究採用的 MF 薄膜，溶解性有機物分子將無法藉由薄膜本身孔洞來阻隔，但本實驗經由不同混凝機制之前處理後過薄膜，故 DOC 之去除可達不錯的成效。就雙鍵有機物指標  $\text{UV}_{254}$  之去除也因預先混凝處理之步驟，如同先前的文獻指出，控制好加藥後 pH 對濁度及有機物可達到不錯的去除效果 (Hu *et al.*, 2006)，而金屬氫氧化物對於有機物能以電性中和及吸附機制來去除 (Gregor *et al.*, 1997)。對於 EPE、CN 及 SW 之混凝機制過薄膜後對 DOC 之去除率依次分別為 56.68%、68.20% 及 67.85%，同時對  $\text{UV}_{254}$  之去除率依次分別為 69.51%、71.72% 及 70.70%。

不同鋁型態含量之混凝劑預先處理反沖洗水未經沉澱直接過薄膜之濾後水質，就 pH 而言，其過膜後的 pH 同於前混凝處理所控制之 pH，且不同混凝劑於控制 pH 條件不同，過膜後水質會受影響，PACI-3、PACI-2 及 PACI-1 之混凝過薄膜後 pH 值分別為 8.7、7.8 及 7.1，而無前混凝處理的水樣 pH 則維持於 7.8。就濁度去除效果來看三種混凝劑混凝過薄膜後其濁度去除率皆可達到 99.8% 以上，且過膜出水無法測得 SS 及 TS，故對於濁度去除的效果十分良好。

PACI-3、PACI-2 及 PACI-1 之混凝過薄膜後對 DOC 之去除率依次分別為 62.07%、58.90% 及 60.00%，同時  $\text{UV}_{254}$  之去除率依次分別為 71.59%、64.61% 及 67.38%。本研究對於有機物的去除率相當不

錯，但反沖洗水有機物濃度高，故殘餘的有機物濃度仍偏高，DOC過膜後仍約有 2 ppm，此 DOC 濃度對於生成消毒副產物仍有風險，故針對有機物部分對於作為直接供水的可能仍需進一步解決。

表 4-7 新竹一場反沖洗水經預先混凝處理薄膜過濾後水質差異

水質項目	No coagulation	EPE	CN	SW
pH	7.8	7.0	7.0	7.0
Turbidity(NTU)	309	2.09	1.67	1.82
SS(mg/L)	234	ND	ND	ND
TS(mg/L)	635	ND	ND	ND
DOC(mg/L)	4.1	1.776	1.304	1.318
UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0.0587	0.0179	0.0166	0.0172



表 4-8 新竹一場反沖洗水經不同鋁型態混凝之薄膜過濾水質差異

水質項目	No dosage	PACl-3	PACl-2	PACl-1
pH	7.8	8.7	7.8	7.1
Turbidity(NTU)	931	3.15	2.64	2.50
SS(mg/L)	850	ND	ND	ND
TS(mg/L)	1002	ND	ND	ND
DOC(mg/L)	2.757	1.046	1.133	1.103
UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0.0616	0.0090	0.0112	0.0105

## 4.5 膠羽特性影響薄膜使用通量之探討

總和本研究之實驗結果，膠羽特性差異對薄膜通量之影響於下進行探討。

### 4.5.1 顆粒粒徑大小影響薄膜通量之探討

水樣中之顆粒大小為影響薄膜過濾通量的重要因素之一，為了探討不同混凝機制及不同鋁型態分佈之混凝劑下顆粒粒徑變化對薄膜通量之影響，本研究將量測新竹第一淨水場之反沖洗水於不同加藥量及不同混凝劑經混凝/膠凝後之粒徑分佈情形，並和薄膜通量做一比較。

圖 4-5 及圖 4-13 分別為新竹第一淨水場之反沖洗水經不同混凝機制及投加不同混凝劑經混凝/膠凝後之顆粒粒徑變化情形。由圖 4-5 可看出，對新竹第一淨水場之反沖洗水而言，其顆粒粒徑將隨著加藥量增加而增加，微米級顆粒部分，其大小將由未加藥前的  $38\ \mu\text{m}$  成長至  $140\ \mu\text{m}$  (SW)、 $127\ \mu\text{m}$  (CN) 及  $109\ \mu\text{m}$  (EPE)，通量隨粒徑越大而越小。於圖 4-13 顯示反洗水粒徑為  $20\ \mu\text{m}$  經由投加不同混凝劑使膠羽成長至  $94\ \mu\text{m}$  (PACl-3)、 $104\ \mu\text{m}$  (PACl-2) 及  $114\ \mu\text{m}$  (PACl-1)，可發現，薄膜通量變化將與水樣中粒徑變化成反比，隨著過濾水樣中顆粒粒徑之增大，其過濾通量亦隨之減少。而根據 Carman-Kozeny Equation 式(7)可知濾餅比阻抗( $\alpha$ )與沈澱顆粒直徑( $d_p$ )成反比關係，代表當顆粒越大時，於薄膜表面所形成之濾餅阻抗將越小，故有較佳

之通量，其結論與上述新竹第一淨水場反沖洗水之實驗結果呈現相反。此原因為反沖洗水為已混凝過濾後沖出之水樣，含有已混凝過之破碎膠羽及顆粒，再經混凝後形成的膠羽強度較弱，故探討不同混凝機制時，EPE 雖然形成膠羽最小但是膠羽強度最強，反之 SW 所形成的膠羽最大但是強度最弱，於抽氣過濾時膠羽形成濾餅時壓密而破壞且不同於原本的膠體結構<sup>(Antelmi et al., 2001)</sup>，以不同混凝劑的實驗來看，本研究加以探討膠羽強度及膠羽結構來輔助說明此一論證(膠羽強度: EPE > CN > SW，碎型維度: EPE > CN > SW)，並加以濾餅壓縮係數大小來佐證(壓縮係數: SW > CN > EPE)，壓密係數大代表污泥壓縮性大且孔隙率小故濾餅阻抗較大。同理可證不同混凝劑於膠羽大小及過膜通量之關係，PACI-3 含 Al<sub>13</sub> 量高達 90% 膠羽大小最小(膠羽粒徑大小: PACI-1 > PACI-2 > PACI-3)，膠羽強度最強(膠羽強度: PACI-3 > PACI-2 > PACI-1)，膠羽結構最為緊實(碎型維度: PACI-3 > PACI-2 > PACI-1)，故造成其過膜通量最大，且 PACI-3 之濾餅壓縮係數最小亦可加以佐證此結論。

$$\alpha = \frac{180(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^2 \rho_p d_p^2} \quad (7)$$

#### 4.5.2 膠羽結構影響薄膜通量之探討

影響薄膜過濾之通量的因子除水中顆粒大小、混凝/膠凝機制外，混凝/膠凝程序所產生之膠羽形狀及強度等相關性質亦扮演極重要之因子。膠羽之幾何構造具有高度的不規則性及無次序之排列狀態，除光學照像表示外，很難去描述與定量。而 1983 年 Mandelbrot 提出所謂碎形理論(fractal theory)，利用數學模式來描述自然界及工程系統中具有不定形、不規則態的結構。

此後即有許多學者應用此理論來進行膠羽結構之描述與相關研究；其中，碎形維度(fractal dimension,  $d_f$ )便是最常用來描述碎形幾何物理量的參數，可用來表示生成膠羽的緻密程度。 $D_f$  通常介於 1~3 之間， $D_f = 3$  表示該碎形結構體為顆粒以最密堆積方式堆疊成的實心圓球結構體， $D_f$  值越趨近 3 代表該膠羽結構較緊實，形狀接近於球形；而  $D_f = 1$  則表示是由顆粒凝聚而成之碎形結構體，僅形成一線性結構的排列， $D_f$  值越小則表示該結構較為鬆散，形狀接近於線狀。  
(甘, 1999)

式(4-1)為修正後的 Carman-Kozeny Equation，新增了碎型維度的因子，綜合考量碎型維度及膠羽粒徑大小對於薄膜通量之影響，圖 4-17 為由修正後的 Carman-Kozeny Equation 繪出之關係圖<sup>(Lee et al., 2005)</sup>，由圖可發現濾餅比阻抗隨碎型維度越小而越小，Cho *et al.*(2006) 之研究同樣指出碎型維度越低，其膠羽結構將越鬆散，此時薄膜表面之濾餅將有較低之水力阻抗。此結論相反於本研究之結果，本研究結果為碎型維度越高濾餅阻抗越小薄膜通量越低，也有先前的文獻指出相同的結果<sup>(Lee et al., 2005)</sup>，提出碎型維度越高之膠羽以 MF 薄膜過濾之濾餅比阻抗越小。

由圖 4-18 (a)及(b)發現不管是不同混凝機制或是投加不混凝劑預先混凝處理新竹第一淨水場反沖洗水，其過膜通量均隨碎型維度越大而越大，推測為鬆散膠羽因為膠羽強度較弱，易變形破壞而填補孔隙使濾餅孔隙縮小，造成通量下降。

$$\alpha_c \propto \frac{1}{(d_a/d_p)^{3-dF} \times (1 - (d_a/d_p)^{dF-3})^3} \quad (4-1)$$

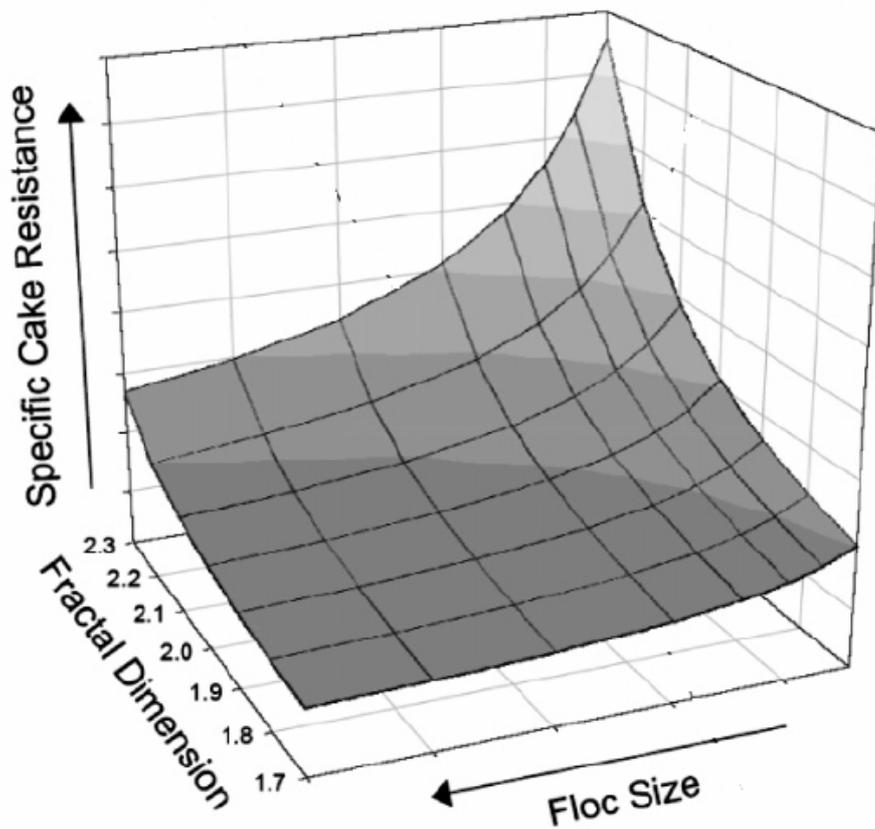


圖 4-17 修正後 Carman-Kozeny Equation 關係 (Lee et al., 2005)

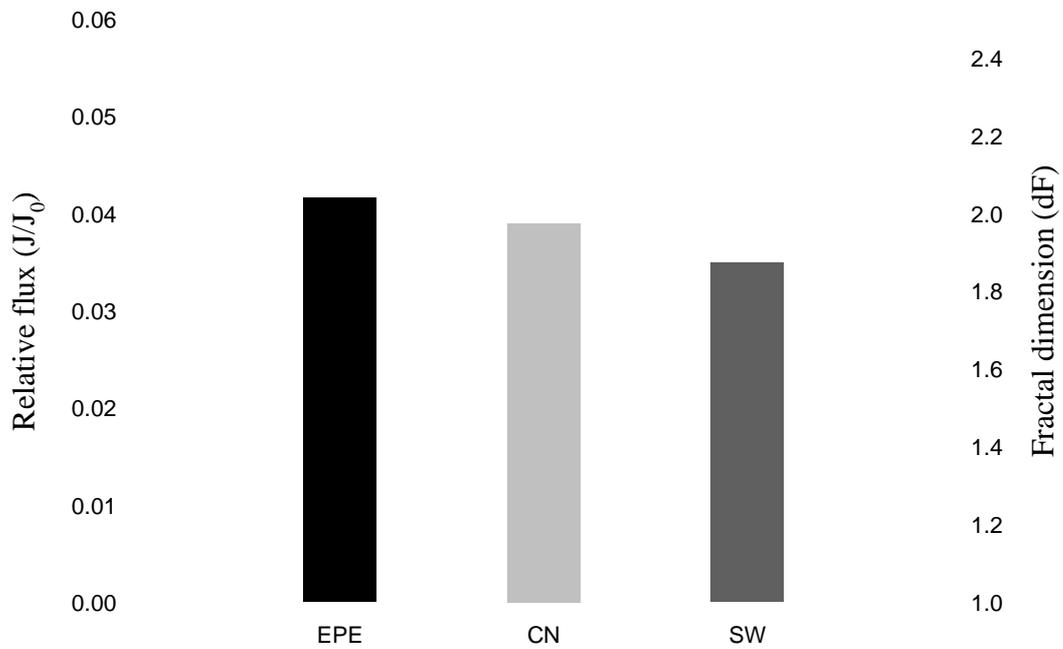


圖 4-18 (a)不同混凝機制前混凝處理操作第一週期過膜通量與慢混後膠羽碎型維度關係

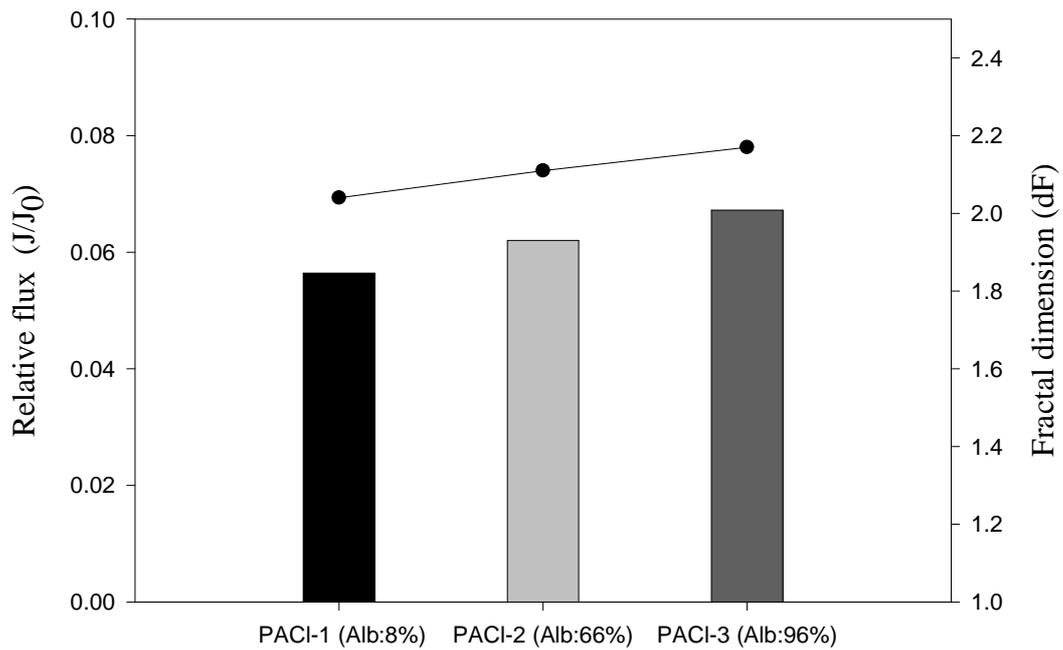


圖 4-18 (b) 投加不同混凝劑前混凝處理操作第一週期過膜通量與慢混後膠羽碎型維度關係

### 4.5.3 混凝/膠凝前處理影響薄膜阻塞機制之探討

在一定壓之 MF 過濾系統中，其過濾程序可依序分為三階段(1) 薄膜之阻抗限制階段(membrane resistance-limited process)：此階段只發生在薄膜過濾開始極短時間內，此時過濾之阻抗主要來自於薄膜本身(2) 孔洞阻塞之阻抗限制階段(pore blocking resistance-limited process):當水樣中的顆粒開始沈積在薄膜表面上時，便進入此階段；此時，由於大量之顆粒沈積於薄膜表面上或進入薄膜孔道中，將使的薄膜通量於短時間內快速衰減(3) 濾餅形成之阻抗限制階段(cake formation resistance-limited process)：隨著過濾之進行，將有越來越多之顆粒累積於薄膜表面，最後形成濾餅，此時薄膜通量之限制因子為濾餅阻抗，而在此階段薄膜通量之衰減相當緩慢。

本實驗以 4-2 式<sup>(Choo et al., 1996)</sup>，換算出不同薄膜阻塞機制的大小，分別求出薄膜阻抗( $R_m$ )、濾餅阻抗( $R_c$ )及薄膜阻塞所成的阻抗( $R_f$ )，了解經由長期操作薄膜及反沖洗後薄膜阻塞情形，表 4-9 為本研究計算薄膜阻塞指標公式。

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R t} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c + R_f)} \quad (4-2)$$

$\Delta P$ : 過膜壓力 (kPa)

$\mu$ : 流體黏滯度

$R_t$ : 總阻抗 ( $m^{-1}$ )

$R_m$ : 薄膜阻抗 ( $m^{-1}$ )

$R_f$ : 阻塞阻抗 ( $m^{-1}$ )

$R_c$ : 濾餅阻抗 ( $m^{-1}$ )

表 4-9 固定壓力下，薄膜阻抗( $R_m$ )、濾餅阻抗( $R_c$ )及薄膜阻塞所成的阻抗( $R_f$ ) 計算公式

Model	Constant pressure
薄膜阻抗( $R_m$ )	$R_m = \frac{\Delta P}{\mu J}$
薄膜阻塞所成的阻抗( $R_f$ )	$R_f = \frac{\Delta P}{\mu J} - R_m$
濾餅阻抗( $R_c$ )	$R_c = \frac{\Delta P}{\mu J} - R_m - R_f$

新竹第一淨水場之水樣(2007 02 01 採集)以不同混凝機至預先處理後以 0.5µm 孔徑大小之 Gore 薄膜進行 9 次操作週期的過濾及反沖洗，其各次操作週期的薄膜阻塞情形於表 4-10，Gore 薄膜本身的阻抗約佔總阻抗之 4%，且薄膜阻抗幾乎不會改變，故 9 次操作週期之博模組抗均維持於 4% 左右，由圖 4-20 顯示一開始過濾所遭受的阻抗主要為濾餅的阻抗，EPE、CN 及 SW 之混凝機制均約為 93%，而薄膜阻塞造成的阻抗一開始約為 3%，雖然三種不同的混凝機制對於濾餅阻抗比例及阻塞比例相同，隨操作週期次數增加，因阻塞造成的阻抗比例提昇，濾餅阻抗佔總阻抗的比例逐漸下降至 83~84%，代表薄膜孔隙已達到阻塞飽和，雖然不同混凝機制造成各總阻塞之比例相同，但總阻抗值卻( $R_t=R_m+R_f+R_c$ )不同，其大小分別為  $EPE < CN < SW$ 。由圖 4-20(d)發現未加藥過膜所造成的阻塞仍以濾餅阻抗為

主，初期佔總阻抗之 95%，隨操作次數增加阻塞阻抗比例隨之增加，而濾餅阻抗的比例降至 89%，比較於有預先凝處理薄膜阻塞情形，發現未預先凝處理過膜造成的阻塞以濾餅阻抗為主，且經由預先凝處理後，顆粒被放大，始得總阻抗減小，使得通量提升，至於不同凝機制造成的不同總阻抗大小順序的原因，於 4.6.1 節作詳細的推論說明。

表 4-10 不同凝機制預先凝後以薄膜處理之薄膜阻抗分布情形

	Rm (%)	Rf (%)	Rc (%)	Rt ( $m^{-1}$ )
EPE	4	3~13	83~93	$5.04_i 10^9 \sim 5.43_j 10^9$
CN	4	3~13	83~93	$5.15_i 10^9 \sim 5.61_j 10^9$
SW	4	3~12	84~93	$5.82_i 10^9 \sim 6.31_j 10^9$
No dosage	2	3~9	89~95	$8.76_i 10^9 \sim 1.15_j 10^{10}$

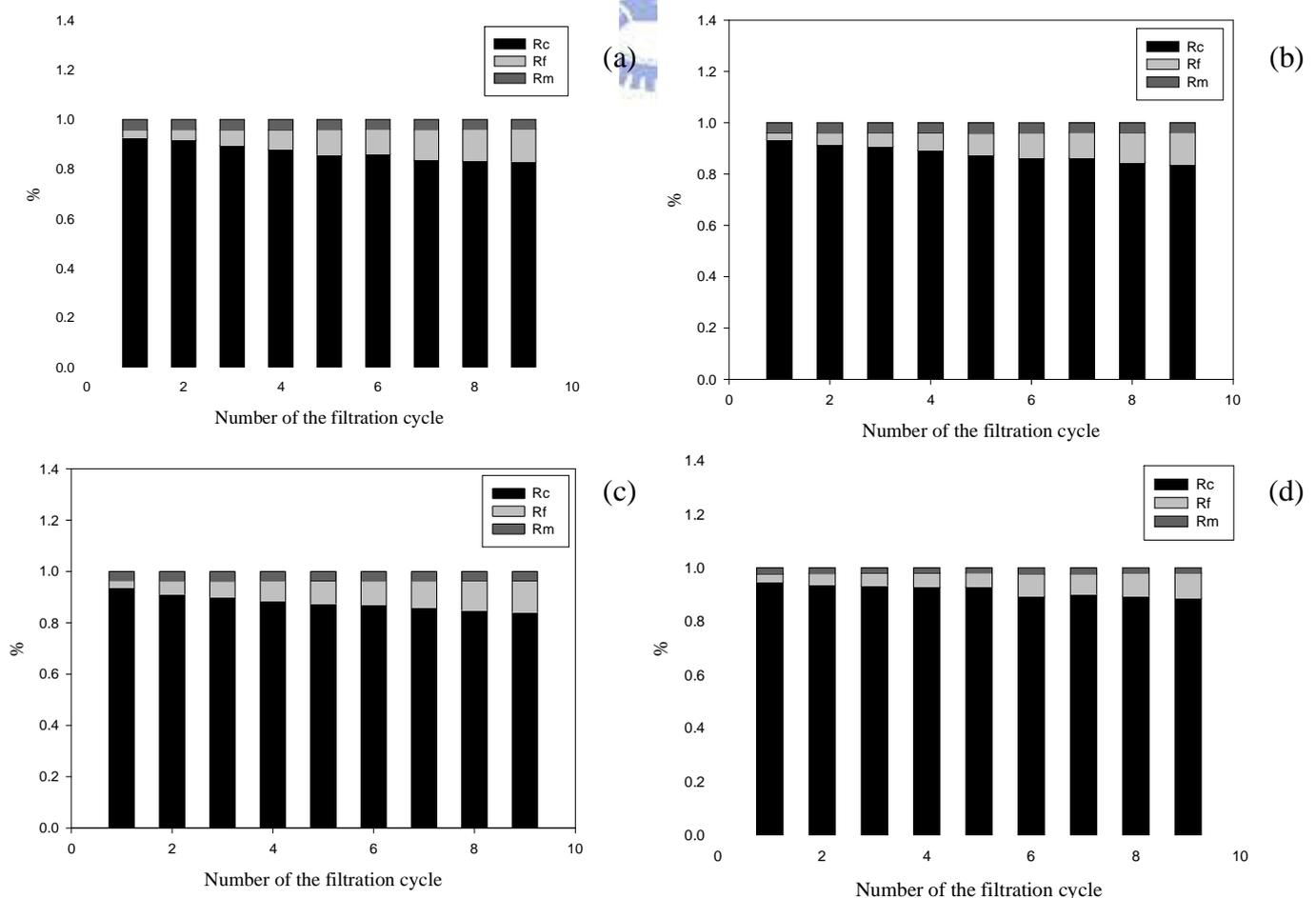


圖 4-19 不同混凝機制預先混凝處理以薄膜過濾 9 次操作週期之薄膜阻抗、濾餅阻抗及薄膜阻塞阻抗所佔總阻抗比例之變化情形，(其混凝機制為(a)EPE (b)CN (c) SW 及(d) no dosage 每次操作週期為出水 450 mL，300 mmHg 過膜壓力)

新竹第一淨水場之水樣(2007 03 26 採集)投加不同混凝劑至預先處理後以 0.5µm 孔徑大小之 Gore 薄膜進行 9 次操作週期的過濾及反沖洗，其各次操作週期的薄膜阻塞情形於表 4-11，Gore 薄膜本身的阻抗約佔總阻抗之 4~6%，且薄膜阻抗幾乎不會改變，故 9 次操作週期之薄膜組抗均維持於 4~6% 左右，由圖 4-21(a)、(b)、(c)及(d)顯示一開始過濾所遭受的阻抗主要為濾餅的阻抗，以 PACI-1、PACI-2 及 PACI-3 之混凝劑混凝過膜後一開始濾餅阻抗均約為總阻抗之 89%，而薄膜阻塞造成的阻抗開始分別約為 5、6 及 5%，三種不同的混凝劑對於濾餅阻抗比例及薄膜阻塞阻抗比例相近，且隨操作週期次數增加，因孔隙阻塞造成的薄膜阻塞阻抗之比例提昇，濾餅阻抗佔總阻抗的比例逐漸下降至 70~72%，代表薄膜孔隙阻塞已逐漸達到飽和，且形成之總阻抗值( $R_t$ )不同，其大小分別為  $PACI-3 < PACI-2 < PACI-1$ 。未加藥過膜所造成的阻塞仍以濾餅阻抗為主，初期佔總阻抗之 87%，隨操作次數增加阻塞阻抗比例隨之增加，而濾餅阻抗的比例降至 75%，由圖 4-21(d)可知未預先混凝處理造成的阻塞以濾餅阻抗為主，且經由預先混凝處理後，顆粒被放大，始得總阻抗減小，通量提升。

表 4-11 投加不同混凝劑預先混凝後以薄膜處理之薄膜阻抗分布情形

	Rm (%)	Rf (%)	Rc (%)	Rt ( $m^{-1}$ )
PACI-1	6	5~22	72~89	$4.54_i 10^9 \sim 5.70_i 10^9$
PACI-2	5	6~24	71~89	$4.02_i 10^9 \sim 4.60_i 10^9$
PACI-3	6	5~24	70~89	$3.73_i 10^9 \sim 4.43_i 10^9$
No dosage	4	9~21	75~87	$5.02_i 10^9 \sim 6.12_i 10^9$

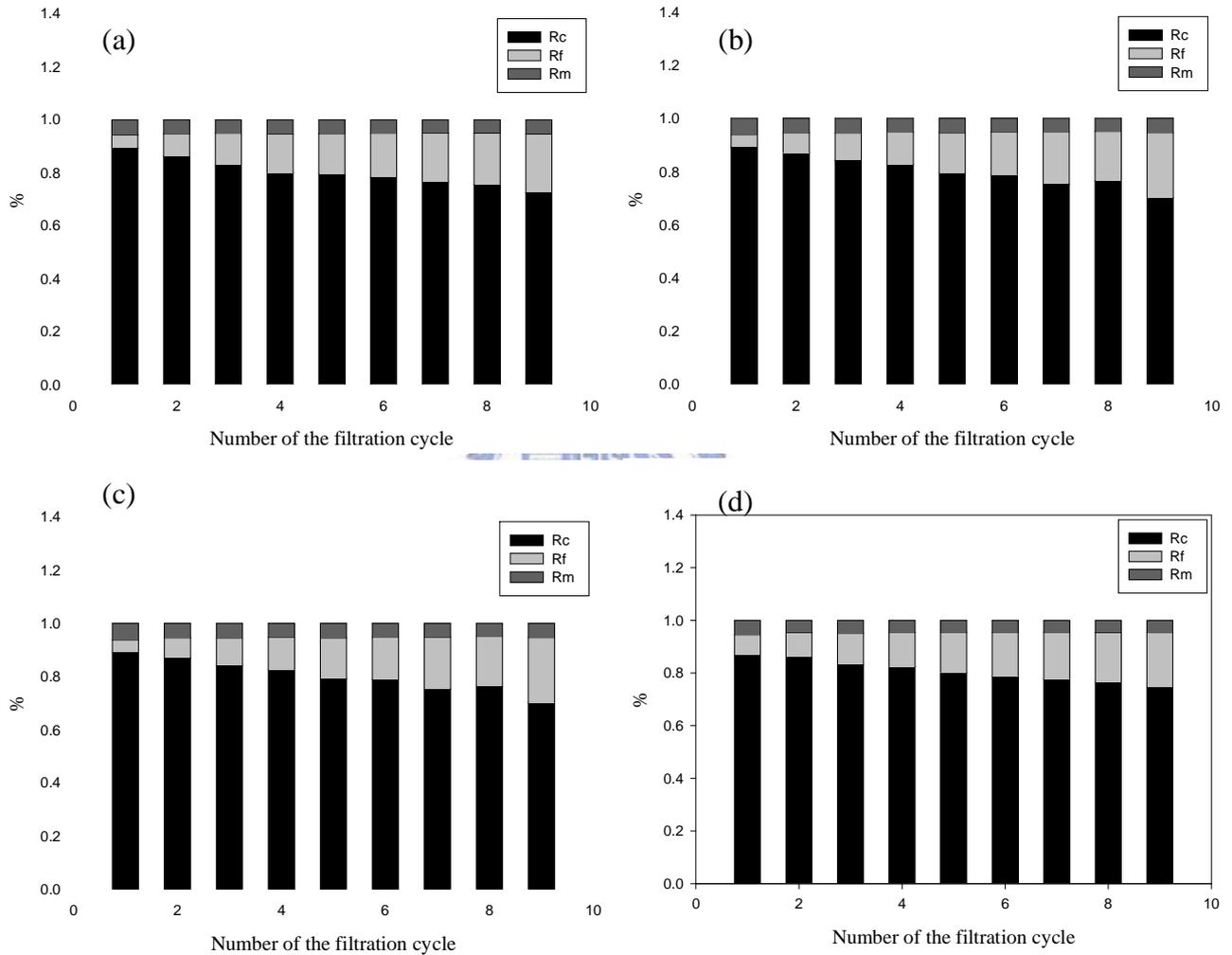


圖 4-20 投加不同混凝劑預先混凝處理以薄膜過濾 9 次操作週期之薄膜阻抗、濾餅阻抗及薄膜阻塞阻抗所佔總阻抗比例之變化情形，(其混凝機制為(a)PACI-1 (b)PACI-2 (c)PACI-3 及(d) no dosage 每次操作週期為出水 450 m L，500 mmHg 過膜壓力)

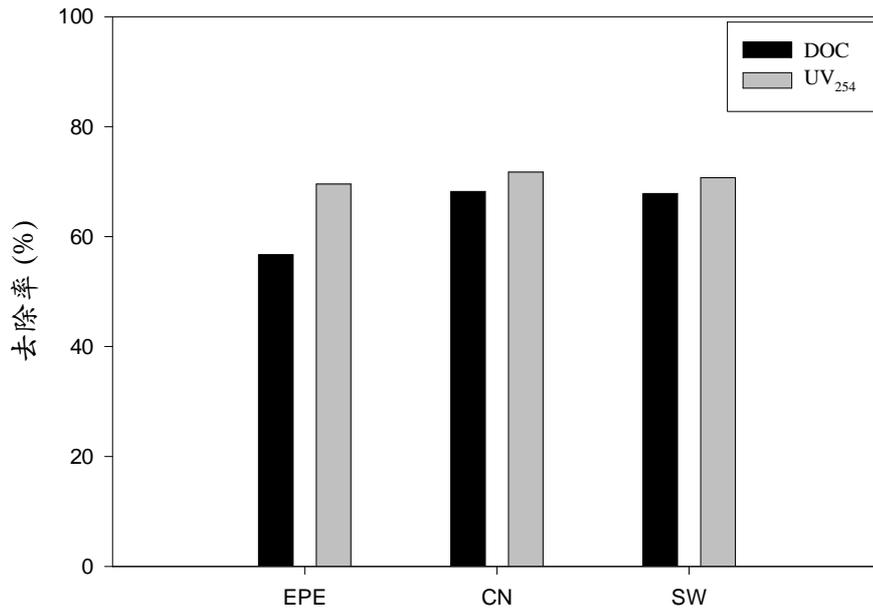
#### 4.5.4 薄膜上有機物積垢之可能性探討

過去許多文獻已指出，混凝前處理能夠減少天然有機物之含量，降低因天然有機物所造成之薄膜有機積垢<sup>(Jang et al., 2005)</sup>。故本實驗將藉由量測混凝/膠凝後薄膜微過濾對 DOC 和 UV<sub>254</sub> 去除率，判斷是否因有機積垢減少而導致薄膜通量上升。

圖 4-17(a)為新竹第一淨水場反沖洗水經以不同混凝機制混凝/膠凝後直接薄膜微過濾之 DOC、UV<sub>254</sub> 去除率。圖 4-17(a)結果可發現，混凝/膠凝後直接薄膜微過濾對新竹第一淨水場反沖洗水之 DOC 與 UV<sub>254</sub> 之去除率分別大於 50% 及 70%，溶解性有機物絕大部分都皆通過薄膜，僅少部分會吸附在薄膜上，造成薄膜之有機積垢，然而造成如此高的去除率乃是因為濾餅過濾所造成的吸附去除。由圖 4-17(b)亦可發現相同結果，不同鋁型態分佈之混凝劑使新竹第一淨水場反沖洗水經由混凝/膠凝後過濾對後所得 DOC 和 UV<sub>254</sub> 去除率佳，對 DOC 和 UV<sub>254</sub> 去除率均分別約為 60% 及 65% 左右，若無濾餅存在直接以薄膜去除有機物效果不好<sup>(吳 2006)</sup>，大部分之溶解性有機物會通過薄膜，僅少部分吸附於薄膜上，且本研究使用之 Gore 薄膜為親水性，對於 UV<sub>254</sub> 去除無幫助。然而經混凝前處理後，膠羽聚集薄膜上而成濾餅，膠羽對於有機物的去除有電性中和及吸附的方式<sup>(Gregor et al., 1997)</sup>，濾餅存在有助於有機物的去除。

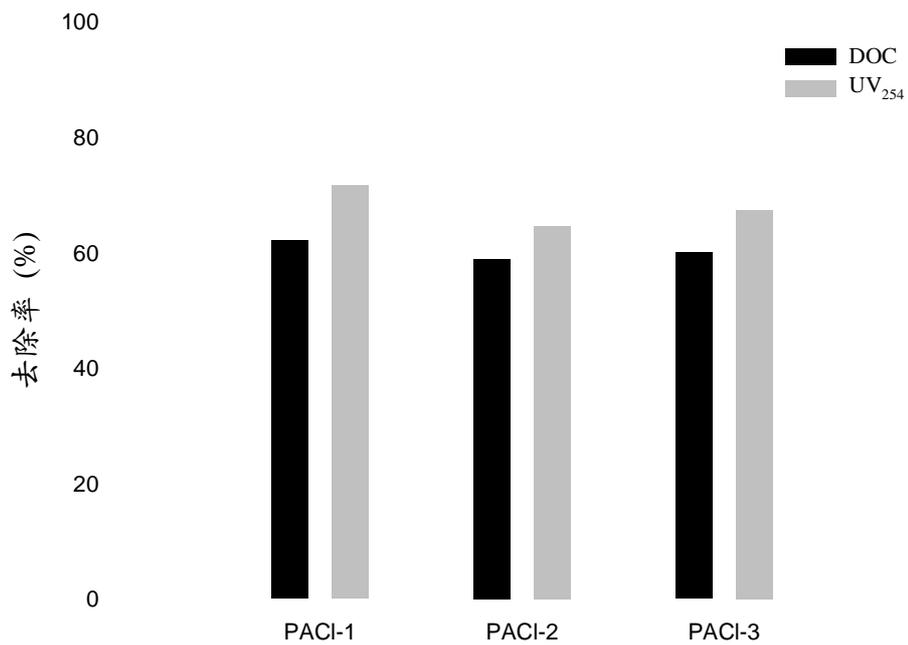
至於採集於新竹第一淨水場之兩股反沖洗水 SUVA 值皆小於 2(2007/02/01 SUVA : 1.43 ; 2007/03/26 SUVA : 1.12)，故水中有機物之構成多屬親水性、低分子量之小分子，此類有機物並不易藉由混凝作用去除<sup>(A.T.Pikkarainen et al., 2004)</sup>。而 Kimura et al.(2005)的研究指出對於一些低分子量之有機物種如多醣類、蛋白質所造成之薄膜不可逆積垢，

混凝沉澱處理較無法有效改善。混凝/膠凝前處理之所以改變薄膜通量並非是因減緩薄膜有機積垢所致。



圖

4-21 (a)不同混凝機制過 0.5  $\mu$ m 薄膜之 DOC 及 UV<sub>254</sub> 去除率



圖

4-21 (b)不同鋁型態混凝劑過 0.5  $\mu$ m 薄膜之 DOC 及 UV<sub>254</sub> 去除率

## 第五章 結論與建議

本研究主要探討不同膠羽特性對於薄膜通量的影響，總和上述探討，結論及建議分述於下：

### 5.1 結論

1. 以新竹第一淨水場採集之反沖洗水，控制適當加藥量及 pH，預先混凝後經由 MF 過濾，可提升薄膜通量，減低薄膜阻塞的程度以及減低濾餅阻抗。
2. 針對電性補丁(EPE)、電性中和之電中性點(CN)及沉澱掃除(SW)等混凝機制預先混凝後直接以 Gore 微薄膜過濾，結果發現均可提升過膜通量，其通量大小為  $EPE > CN > SW$ 。
3. 針對不同聚合鋁( $Al_b$ )含量混凝劑之混凝前處理，直接過濾之通量均較無預混凝處理之通量高，其通量提昇大小為  $PACl-3 (95\% Al_b) > PACl-2 (65\% Al_b) > PACl-1 (10\% Al_b)$ 。
4. 新竹第一淨水場之反沖洗水經由混凝膠凝後，碎型維度越大過膜通量越大，膠羽越大過膜通量越小，膠羽強度越大過膜通量越大，濾餅阻抗越大過膜通量越小。
5. 以 0.5 $\mu$ m 孔徑之 Gore 薄膜直接過濾反沖洗水，對於 DOC 及  $UV_{254}$  去除率低(小於 10%)，以預混凝薄膜處理能有效去除 DOC 達 50~60%， $UV_{254}$  去除率可達 65~70%。
6. 預混凝過膜處理能減少薄膜過濾所造成的總阻抗( $R_t$ )，且過濾次數越多，對於濾餅阻抗( $R_c$ )佔總阻抗之比例變化較大，說明預先混凝可將膠羽粒徑放大故濾餅阻抗減小，薄膜阻塞所成的阻抗比例亦會放大，但過濾阻抗仍以濾餅阻抗為主。

## 5.2 建議

1. 各淨水場反沖洗水水質變異性大，且對其水質特性了解有限，可採集更多淨水場(北、中、南各區)之反沖洗水進行水質分析，了解處理反沖洗水的特性進而發展最適的薄膜水回收技術。
2. 對於新竹第一淨水場採集的反沖洗水，因為反沖洗水為已混凝過的水樣，對於預先混凝處理之加藥量不需過多，建議加藥量控制於快混狀態下界達電位為 0~-10 mV 間，可節省加藥量亦可達到提升過膜通量的效果。
3. 對於反沖洗水預混凝處理，所需的加藥量不需多，所以不同聚合鋁含量之混凝劑所呈現出的差異不大，但對於通量皆有明顯的提升，故建議可選擇符合經濟效益的混凝劑為佳。



## 參考文獻

- Adin, A.; Dean, L., Bonner, F.; Nasser, A. and Huberman Z. (2002), "Characterization and Destabilization of spent filter backwash water particles", *Water Science and Technology: Water Supply*, Vol.2, No.2, pp.115-122.
- American Water Works Association (1999), *Water Quality and Treatment-A Handbook of Community Water Supplies*, 5th edition, McGraw-Hill, Inc., USA.
- Antelmi, D.; Cabane, B.; Meireles, M.; Aimar, P. (2001), "Cake collapse in pressure filtration", *Langmuir*, 17, 7137-7144.
- Arora, H.; Giovanni, G. D. and Lechevallier M. (2001), "Spent filter backwash water contaminants and treatment strategies", *Journal of American Water Works Association*, Vol.93, No.5, pp.110-112.
- Baes, C. F. and Meamer, R. E. (1971), Acidity measurements at elevated temperature 1. Aluminium ion hydrolysis. *Inorg. Chem.*, No.10, pp.2290
- Balcke, G. U.; Kulikova, N. A.; Hesse, S.; Kopinke, F. D.; Perminova, I. V. and Frimmel, F. H. (2002), "Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features ", *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:1805-1812.
- Bertsch, P. M.; Thomas, G. W.; and Barnhisel, R. I. (1986), Characterization of hydroxyl-aluminum solutions by aluminum-27 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol.50, pp.825-830
- Boerlage, Siobhan F. E.; Kennedy, Maria D.; Aniye, Meseret Petros; Abogrean, Elhadi M.; Galjaard, Gilbert, Schippers and Jan C. (1998), "Monitoring particulate fouling in membrane systems", *Desalination*, 118 ,1-3, 131-142.
- Bottero, J. Y., Axelos, M., Tchoubar, D., Cases, J. M., Fripiat, J. J. and Fiessinger, F. (1987), "Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from keggin  $Al_{13}$  polymers", *J. Colloid and Inter. Sci.*, Vol.117, No.1, pp.47-57
- Bottero, J. Y. (2000), "Coagulation-flocculation of natural organic matter with Al salts: Speciation and structure of the aggregates", *Environ. Sci. Technol.*, Vol.34, pp.3242-3246

Bourgeois, J. C., Walsh, M. E. and Gagnon G. A. (2004), "Comparision of process options for treatment of water treatment residual streams", *Journal of Environmental Engineering and Science*, 3, 477-484.

Braghetta, A.; Jacangelo, J. G.; Chellam, S.; Hotaling, M. L. and Utne, B.A. (1997), "DAF pretreatment: Its effect on MF performance", *Journal of American Water Works Association*, Vol.89, No.10, pp.90-101.

Brinkman, H. C. "On the permeability of media consisting of closely packed porous particles", *Appl. Sci. Res.* 1948, 1A, 81-86.

Carroll, T.; King, S.; Gray, S. R.; Bolto, B. A.; Booker, N. A. "Fouling microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment", *Water Res.* 2000, 34, 2861-2868.

Cho, M. H.; Lee, C. H.; and Lee S. (2005), "Influence of floc structure on membrane permeability in the coagulation-MF process", *Water Science&Technology*, Vol.51, No.6-7, pp.143-150.

Cho Min-Ho; Lee Chung-Hak and Lee Sangho (2006), "Effect of flocculation conditions on membrane permeability in coagulation-microfiltration ", *Desalination* , 191, 386-396.

Choi Kevin Young-June and Dempsey Brian A. (2004), "In-line coagulation with low-pressure membrane filtration", *Water Research*, 38, 4271-4281.

Chow CKC, van Leeuwen JA, Drikas M, Fabris R, Spark KM, Page DW. (1999), "The impact of the character of natural organic matter in conventional treatment with alum", *Water Sci Technol* 40(9):97; 104.

Choo, K. H.; Lee, C. H. *Water Res.* (1996), 30, 1771-1780.

Cornwell, D. and MacPhee, M. (2001), "Effects of spent filter backwash water recycling on *Cryptosporidium* removal", *Journal of American Water Works Association*, 93, pp.153-162.

Dotremont Chris, Molenberghs Bart, Doyen Wim, Bielen Paul and Huysman Koen (1999), "The recycle of backwash water from sand filters by ultrafiltration", *Desalination*, 126, 87-94.

Duan, J. and Gregory, J. (2003), "Coagulation by hydrolyzing metal salts", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol.100-102, pp.475-502

Edzwald, J. K.; Tobiason, J. E.; Kelley, M. B.; Dunn, H. J.; Galant, P. B. and Kaminski, G. S. (2001), " Impacts of filter backwash recycle on clarification and filtration", AWWARF and AWWA. Denver, CO.

Edzwald, J. K. and Tobiason, J. E. (2002), "Fate and removal *Cryptosporidium* in a dissolved air flotation water plant with and without recycle of waste filter backwash water ", *Water Science and Technology: Water Supply*, Vol.2, No.2, pp.85-90

Fan, L.; Harris, J. L.; Roddick, F. A. and Booker, N. A. (2001), "Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes ", *Water Research*, 35(18), pp.4455-4463.

Frederic, P., Albert, M., Jean-Michel, P., Bernard, C., Pierre, A., Martine, M., Peter, L., (2000), "Structural characterization of deposits formed during frontal filtration", *Journal of Membrane Science* 174 189-204..

Gabelich, Christopher J., Yun, Tae I., Coffey, Bradley M. and Suffet, I. H. (2002), "Effects of aluminum sulfate and ferric chloride coagulant residuals on polyamide membrane performance", *Desalination*, 150, pp.15-30.

Gao, B. Y., Yue, Q. Y. and Wang, B. J. (2002), "The chemical species distribution and transformation of polyaluminum silicate chloride coagulant. *Chemosphere*", Vol.46, No.6, pp.809-813

Gao, B. Y., Chu, Y. B., Yue, Q. Y., Wang, B. J. and Wang, S. G. (2005), "Characterization and coagulation of a polyaluminum chloride (PAC) coagulant with high Al<sub>13</sub> content", *Journal of Environmental Management*, Vol.76 pp.143; 147

Graeme, B. Rose, A. (2000), "Measurement of fractal aggregates of polydisperse particles using small-angle light scattering", *Journal of Colloid and Interface Science* 221, 186-194.

Gray, S. R. and Ritchie, C. B. (2006), "Effect of organic polyelectrolyte characteristics on floc strength", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol.273, pp.184-188

Gregor, J. E.; Nokes, C. J.; Fenton, E. (1997), "Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation", *Water Res.* 31, 2949-2958.

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

Hong Seungkwan, Krishna Praveen, Hobbs Colin, Kim Dohee and Cho Jaeweon (2005), "Variations in backwash efficiency during colloidal filtration of hollow-fiber microfiltration membranes", *Desalination*, 173, 257-268.

Hu, C. Z., Liu, H. J., Qu, J. H., Wang, D. S. and Ru, J. (2006), "Coagulation behavior of aluminum salts in eutrophic water: Significance of Al13 species and pH control", *Environ. Sci. Technol.* Vol.40, pp.325-331

Hwang, K. J., Liu, H. C (2002), "Cross-flow microfiltration of aggregated submicron particles", *J. Membr. Sci.*, 137-148.

Jack, A. M.; Clark, M. M. (1998), "Using PAC-UF to treat a low-quality surface water", *J. Am. Water Works Assoc.* 90, 83-95.

Jang, N. ; Y., Watanabe, Y. and Minegishi, S. (2005), "Performance of ultrafiltration membrane process combined with coagulation/sedimentation", *Water Science & Technology*, Vol.51, No.6-7, pp.209-219.

Judd, S. J. and Hillis, P. (2001), "Optimisation of combined coagulation and microfiltration for water treatment", *Water Research*, 35(12), 2895-2904.

Kawamura, S. (2000), "Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities", Second Edition, John Wiley&Sons, Inc., New York, NY.

Kim Seung-Hyun, Moon Seong-Yong, Yoon Cho-Hee, Yim Seong-Keun and Cho Jae-Weon (2005), "Role of coagulation in membrane filtration of wastewater for reuse", *Desalination*, 173, 301-307.

Kim, H. C.; Hong, J. H.; Lee, S. H. (2006), "Fouling of microfiltration membranes by natural organic matter after coagulation treatment: A comparison of different initial mixing conditions", *Journal of Membrane Science* 266-272.

Kimura, K., Hane, Y., Watanbe, Y. (2005), "Effect of pre-coagulation on mitigating irreversible fouling during ultrafiltration of a surface water", *Water Science & Technology*, Vol.51, No.6-7, pp.93-100.

Krulik, G. A., Kramasz, K., Golden, J. H., Small, R. J., Shang C. and Pagan, L. (2001), "Semiconductors copper CMP wastewater chemistry and treatment.", *Ultrapure Water, Sep.*, pp.29-38.

Laabs, C., Amy, G. and Jekel, M. (2004), "Organic colloids and their influence on low-pressure membrane filtration", *Water Science & Technology*, Vol.50, No.12, pp.311-316.

Le, M.S. and Howell, J.A. (1984), "Alternative model for ultrafiltration", *Chem. Eng. Res. Des.*, 62, 373.

Lee Jeong-Dae, Lee Sang-Ho, Jo Min-Ho, Park Pyung-Kyu, Lee Chung-Hak, Kwak Jong-Woon (2000), "Effect of coagulation conditions on membrane filtration characteristics in coagulation-microfiltration process for water treatment", *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3780-3788.

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

Lee, S. A., Fane, A. G., Amal, R. and Waite, T. D. (2003), "The effect of size and structure on specific cake resistance and compressibility in dead-end microfiltration", *Separation Science and Technology*, 38 (4), pp.869-887.

Lim, A. L. and Bai Renbi (2003), "Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater ", *Journal of Membrane Science*, 216, 279-290.

Lyklema, J. (1986), "How polymers adsorb and affect colloid stability, flocculation, sedimentation, and consolidation", P. 3-21. In *Proc. of the Engineering Foundation Conference*, Sea Island, GA. AIChE, New York.

Masion, A., Thomas, F., Bottero, J. Y., Tchoubar, D. and Tekely, P. (1994a), "Formation of amorphous precipitates from aluminum-organic ligands solutions: macroscopic and molecular study", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol.171, pp.191-200

- Masion, A., Thomas, F., Tchoubar, D., Bottero, J. Y. and Tekely, P. (1994b), "Chemistry and structure of Al(OH)/organic precipitates. A small-angle x-ray scattering study. III. Depolymerization of the Al<sub>13</sub> polycation by organic ligands", *Langmuir*, Vol.10, pp.4353-4356
- Masion, A., Vilge-Ritter, A., Rose, J., Stone, W. E. E., Teppen, B., Rybacki, D., and Bottero, J. Y. (2000), "Coagulation-flocculation of natural organic matter with Al salts: speciation and structure of the aggregates", *Environ. Sci. Technol.*, Vol.34, pp.3242-3246
- Nasser A., Huberman Z., Dean L., Bonner F. and Adin A. (2002), "Coagulation as pretreatment of SFBW for membrane filtration", *Water Science & Technology: Water Supply*, Vol.2, No.5-6, pp.301-306.
- Nguyen Minh-Tan and Ripperger Siegfried (2002), "Investigation on the effect of flocculants on filtration behavior in microfiltration of fine particles", *Desalination*, 147, 37-42.
- P. Jarvisa, B. Jeffersona, J. Gregoryb, S.A. Parsonsa, (2005), " A review of floc strength and breakage", *Water Research* 39, 3121; 3137
- P eter Jarvis , Bruce J eferson , and Simona . Parsons (2005), "Breakage, Regrowth, and Fractal Nature of Natural Organic Matter Floccs", *Environ. Sci. Technol.* 39, 2307-2314
- Parker, D. R. and Bertch, P. M. (1992a), "Identification and quantification of the Al<sub>13</sub> tridecameric polycation using ferron", *Environ. Sci. Technol.*, Vol.26, No.5, pp.908-913
- Parker, D. R. and Bertsch, P. M. (1992b), "Formation of the Al<sub>13</sub> tridecameric polycation under diverse synthesis conditions", *Environ. Sci. Technol.*, Vol.26, No.5, pp.914-921
- Pikkarainen, A. T., Judd, S. J., Jokela, J. and Gillberg, L. (2004), "Pre-coagulation for microfiltration of an upland surface water", *Water Research*, 38, 455-465.
- Sharo, E. L.; Jarvis, P.; Parsons, S. A.; Jefferson, B. (2006), "The impact of zeta potential on the physical of ferric-NOM floccs", *Eviron. Sci. Technol.* 40, 3934-3940.

Sharp, E. L.; Parsons, S. A.; Jefferson, B. (2006), "The impact of seasonal variations in DOC arising from a moorland peat catchment on coagulation with iron and aluminium salts", *Environ. Pollut.* 140 (3), 436-443.

Smith, R. W. (1971), "Relations among equilibrium and nonequilibrium aqueous species of aluminum hydroxyl complexes", *Adv. Chem. Ser.*, Vol.106, pp.250-279

Song, H., Fan, X., Zhang, Y., Wang, T. and Feng, Y. (2001), "Application of microfiltration for reuse of backwash water in a conventional water treatment plant-a case study", *Water Science and Technology: Water Supply*, Vol. 1, Vol.5/6, pp.199-206.

Sposito, G. Eds. (1996), *The Environmental Chemistry of Aluminium* 2nd Edition. CRC press, Inc.

Stumm, W. and Morgan, J. J. (1981), *Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience., New York.

Tobiason, J. E., Edzwald, J. K., Gilani, V., Kaminski, J. S., Dunn, H. J. and Galant, P. B. (2003), "Effects of waste filter backwash recycle operation on clarification and filtration", *Journal of water supply: Research and Technology-AQUA*, Vol.52, No.4, pp.259-275.

Vigneswaran, S., Boonthanon, S. and Prasanthi, H. (1996), "Filter backwash water recycling using crossflow microfiltration", *Desalination*, 106, 31-38.

Vos Ger, Brekvoort Yvette and Buys Paul (1997), "Full-scale treatment of filter backwash water in one step to drinking water", *Desalination*, 113, 283-284.

Wang, D. S., Tang, H. X. and Cao, F. (2000), "Particle speciation analysis of inorganic polymer flocculants: An examination by photon correlation spectroscopy", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*, Vol.166, pp.27-32

Wang, D. S., Tang, H. X. and Gregory, J. (2002), "Relative importance of charge neutralization and precipitation on coagulation of kaolin with PACl : Effect of sulfate ion", *Environ. Sci. Technol.* Vol.36, pp.1815-1820

Wang, D. S., Luan, Z. K. and Tang, H. X. (2003), "Differences in coagulation

efficiencies between PACl and PICl. J. American Water Works Association. Vol.95, No.1, pp.79-86

Wang, D. S., Suna, W., Xua, Y., Tang, H. X. and Gregory, J. (2004), "Speciation stability of inorganic polymer flocculant; PACl", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol.243, pp.1-10

Wang, D. S. and Tang, H. X. (2006a), "Quantitative model of coagulation with inorganic polymer flocculant PACl: Application of the PCNM", J. Environ. Eng., Vol.132, No.5, pp.434-441

Willemse, R. J. N. and Brekvooy Y. (1999), "Full-scale recycling of backwash water from sand filter using dead-end membrane filtration", Wat. Res., 33(15), 3379-3385.

甘其銓、黃志彬，碎形維度於淨水處理上之應用，自來水會刊，第十八卷第三期，17-25，民國 88 年。

王東升、湯鴻霄、John Gregory，IPF-PACl 混凝動力學研究：型態組成的重要性，環境科學學報，增 pp.17-22，2001 年。

徐毅，Al<sub>13</sub> 型態的分離提純及其穩定性和凝聚絮凝作用機理，中國科學院生態環境研究中心博士論文，2003 年。

劉會娟，高 Al<sub>13</sub> 含量聚合氯化鋁的電化學製備及其絮凝特性研究，中國科學院生態環境研究中心博士論文，2003 年。

陳佳欣(2004)，「Dead-end 式薄膜微過濾處理化學機械研磨廢水：前處理方式之評估及其影響」，國立交通大學環境工程研究所碩士論文

林欣慧，利用 UF 配合鎂鹽前處理移除 CMP 廢水中矽酸之研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，民國 94 年。

陳韋弘，混凝劑 Al 型態對高濁水混凝行為之影響，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，民國 94 年。

楊正邦 (2005)，「反沖洗廢水處理技術之研究」，國立台灣科技大學化學工程學系碩士論文。

黃志彬 (2005),「提升淨水場廢水處理污泥脫水效能及加藥策略研究」, 中華民國自來水協會。

黃志彬, 林志麟, 吳政倫, 李志行(2005),「以 MF 薄膜回收淨水場砂濾反沖洗水」, 第 22 屆自來水研究發表會論文集。

吳政倫 (2006) ,「配合混凝前處理之截流式微過濾薄膜回收處理淨水場砂濾反沖洗水之研究:實驗室評估」, 國立交通大學環境工程研究所碩士論文

廖昌郁 (2006) ,「以鋁鹽混凝劑處理二氧化矽顆粒廢水-鋁型態分佈及轉化特性的影響」, 國立交通大學環境工程研究所碩士論文



## 附錄 A

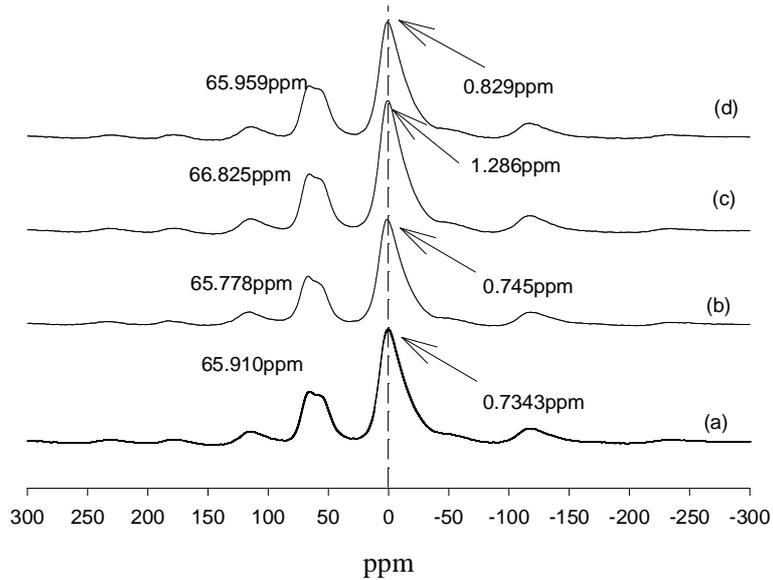


圖 A-1 (a)未經前混凝之反沖洗水在 pH8 沉澱污泥之 Solid-state MAS <sup>27</sup>Al NMR 圖譜、(b)加藥量 1ppm 之 PACl-3 在 pH9 混凝反沖洗水之沉澱污泥 Solid-state MAS <sup>27</sup>Al NMR 圖譜、(c) 加藥量 1ppm 之 PACl-2 在 pH8 混凝反沖洗水之沉澱污泥 Solid-state MAS <sup>27</sup>Al NMR 圖譜、(d) 加藥量 1ppm 之 PACl-1 在 pH7 混凝反沖洗水之沉澱污泥 Solid-state MAS <sup>27</sup>Al NMR 圖譜

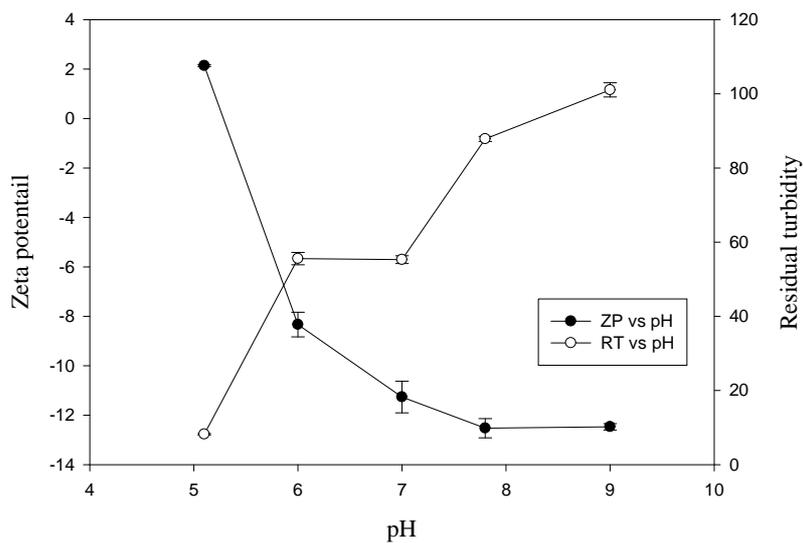


圖 A-2 採集於 2007/03/26 新竹第一淨水場之反沖洗水於不同 pH 下進行 200rpm 快混、1 分鐘 35rpm 慢混及沉澱 15 分鐘之快混界達電位及殘餘濁度

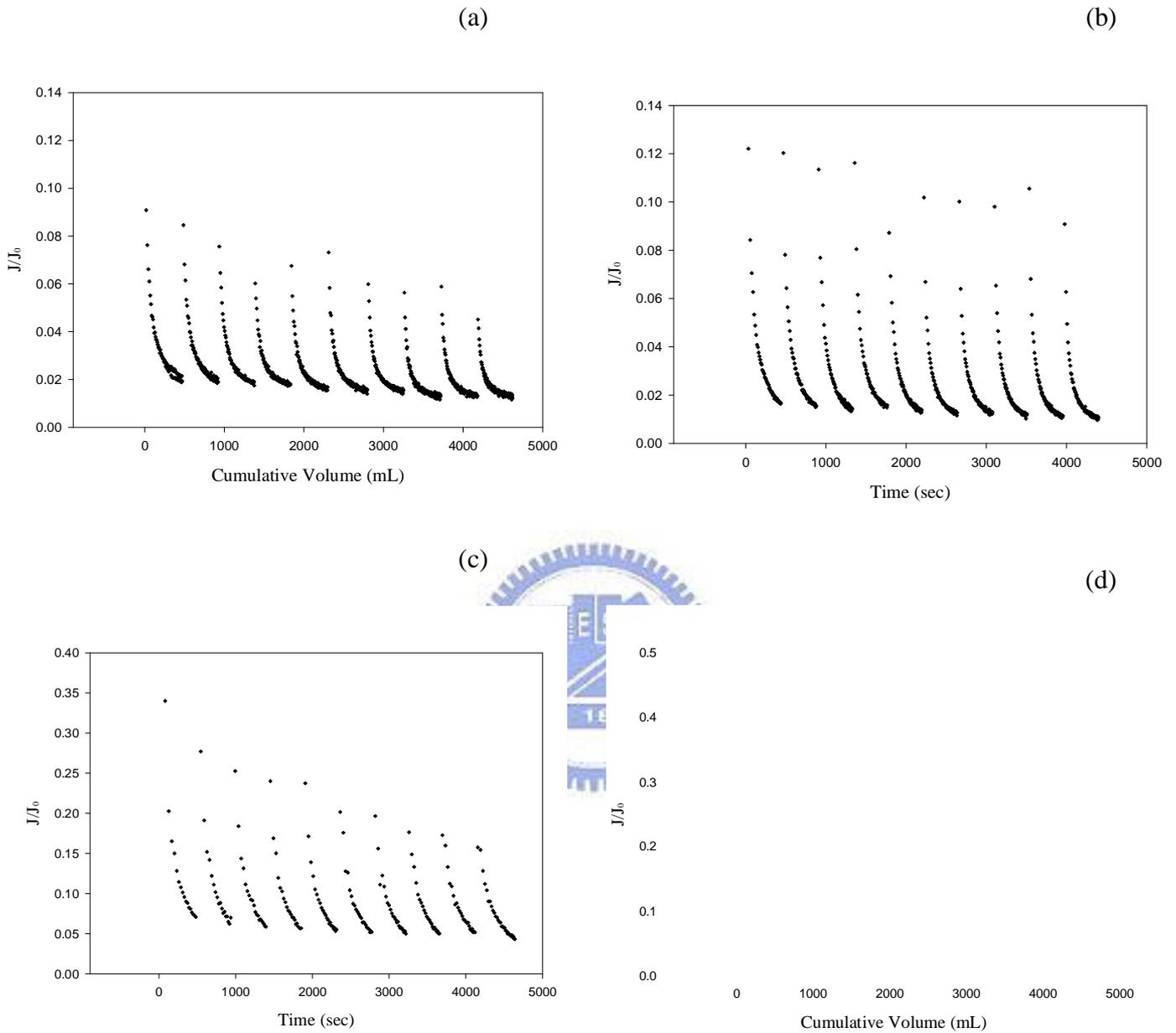


圖 A-3 (a) 未經預沉澱、(b)預沉澱 5 分鐘、(c)預沉澱 15 分鐘、(d)預沉澱 25 分鐘直接過濾 9 次操作週期通量變化 (500mmHg 抽氣壓力)

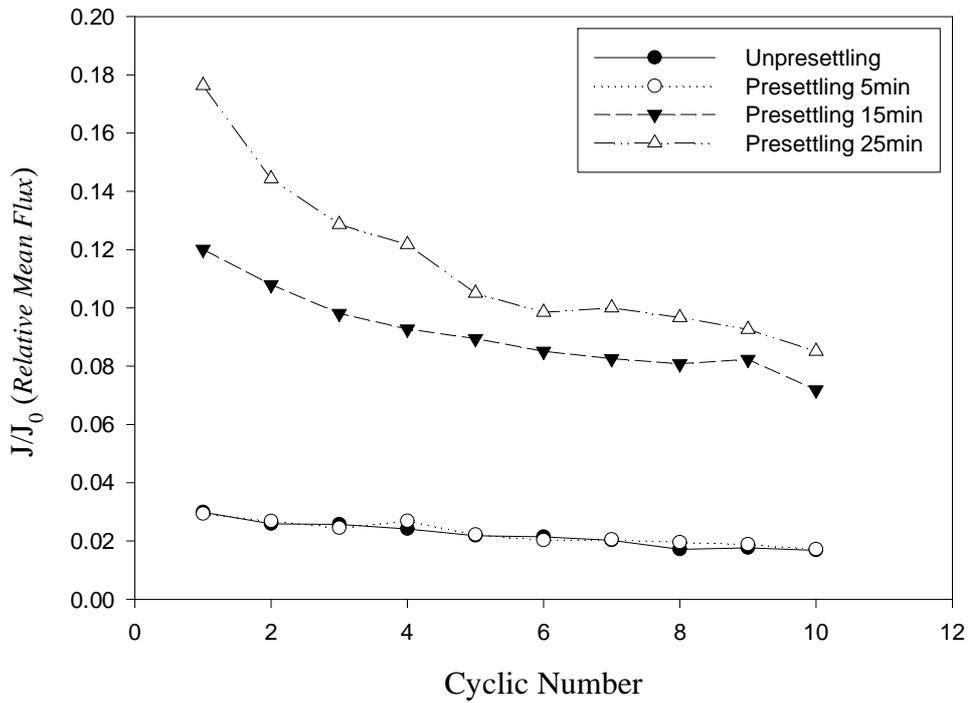


圖 A-4 反沖洗水經由不同時間預沉澱後以薄膜過濾之 9 次操作週期平均通量 (500 mmHg 抽氣壓力)

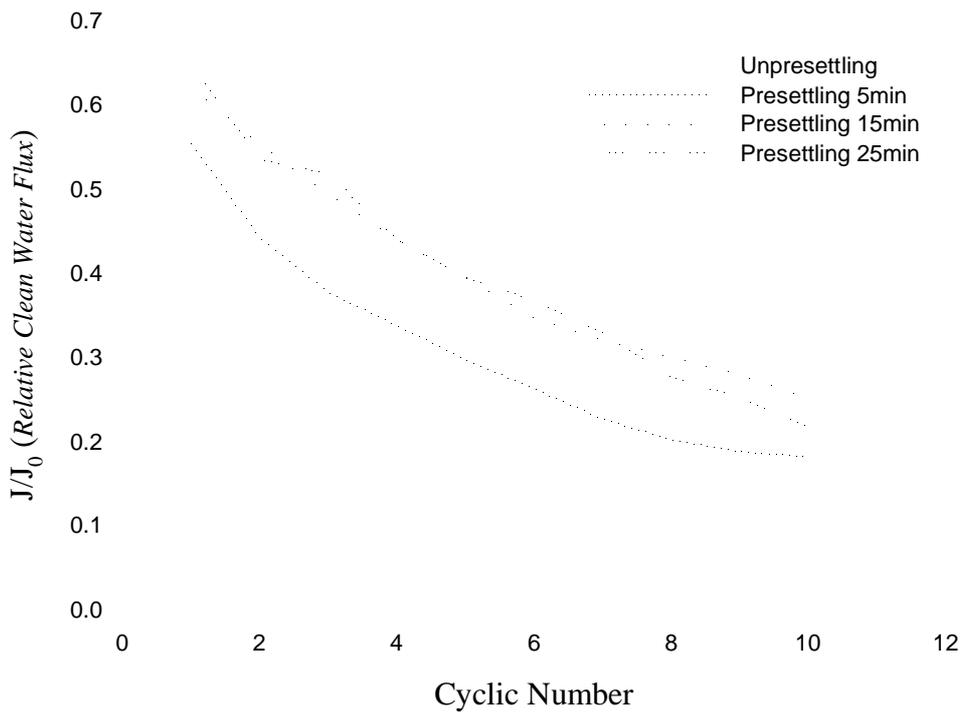


圖 A-5 反沖洗水以不同時間預沉澱後過濾，再經由反沖洗薄膜後以清水過膜之 9 次平均清水通量(500 mmHg 抽氣壓力)

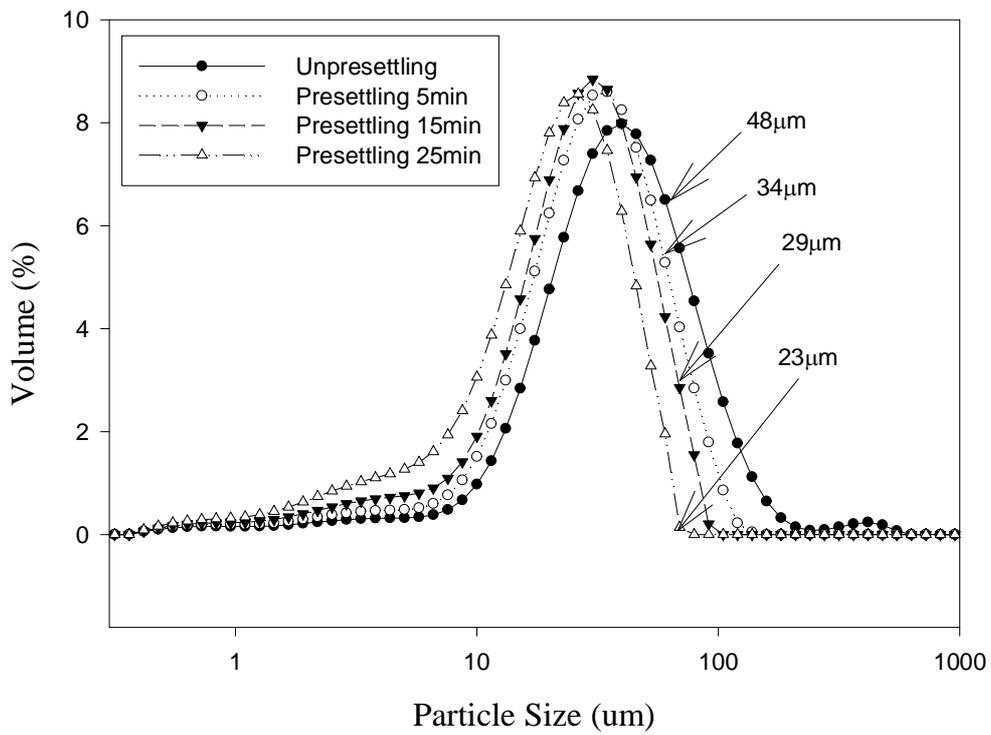


圖 A-6 不同預沉澱時間處理後，反沖洗水之主要微米級粒徑分佈



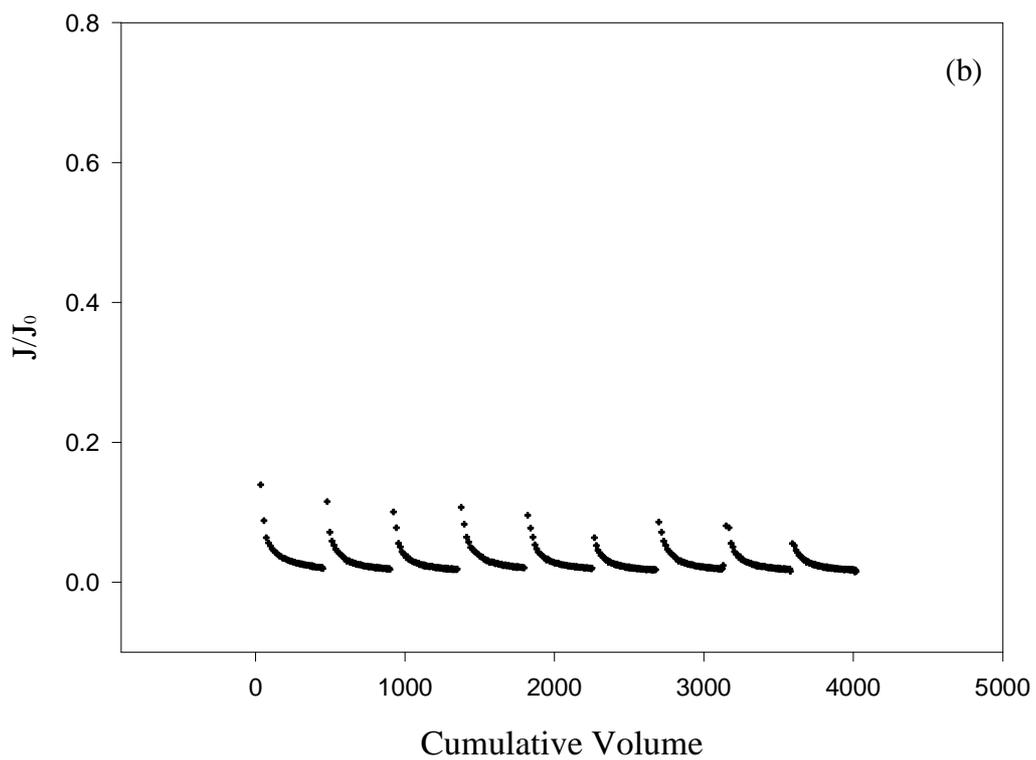
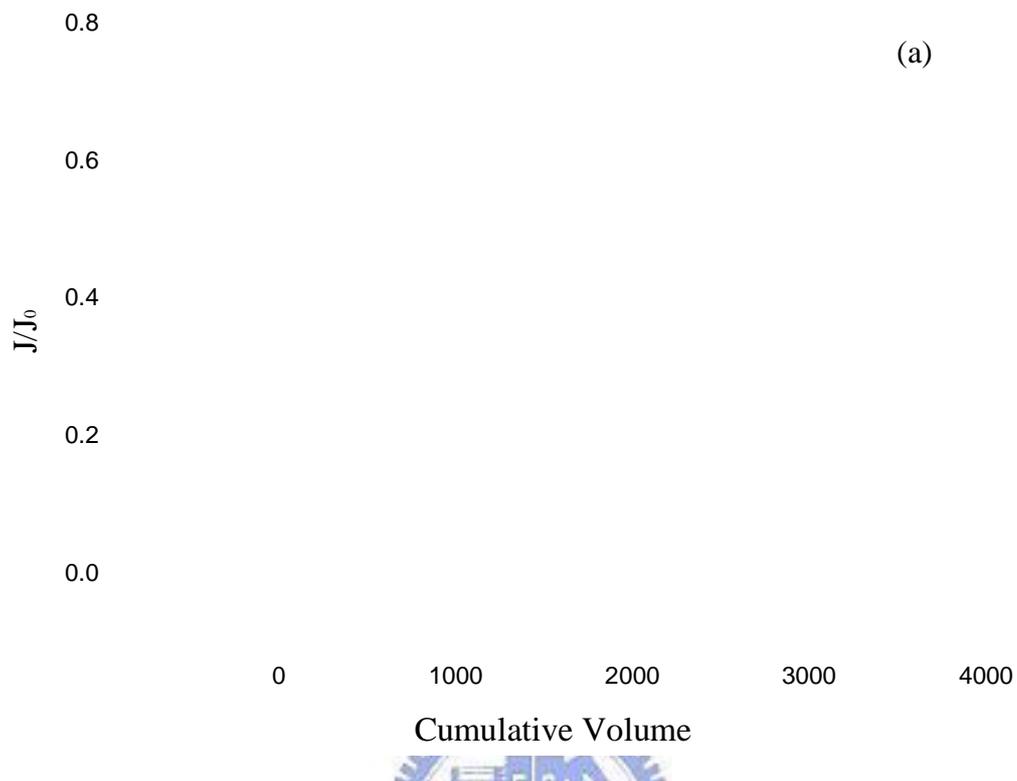


圖 A-7 於 CN 凝結機制下，(a)預沉澱 15 分鐘、(b)未經預沉澱後薄膜過濾之 9 次週期操作平均通量 (500mmHg 抽氣壓力)

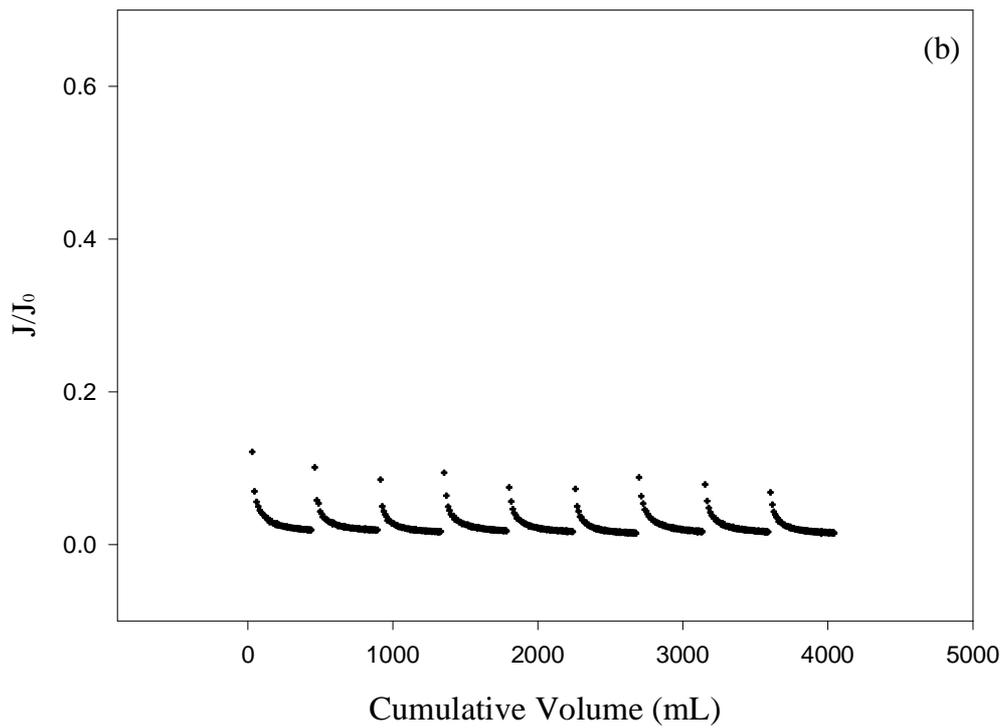
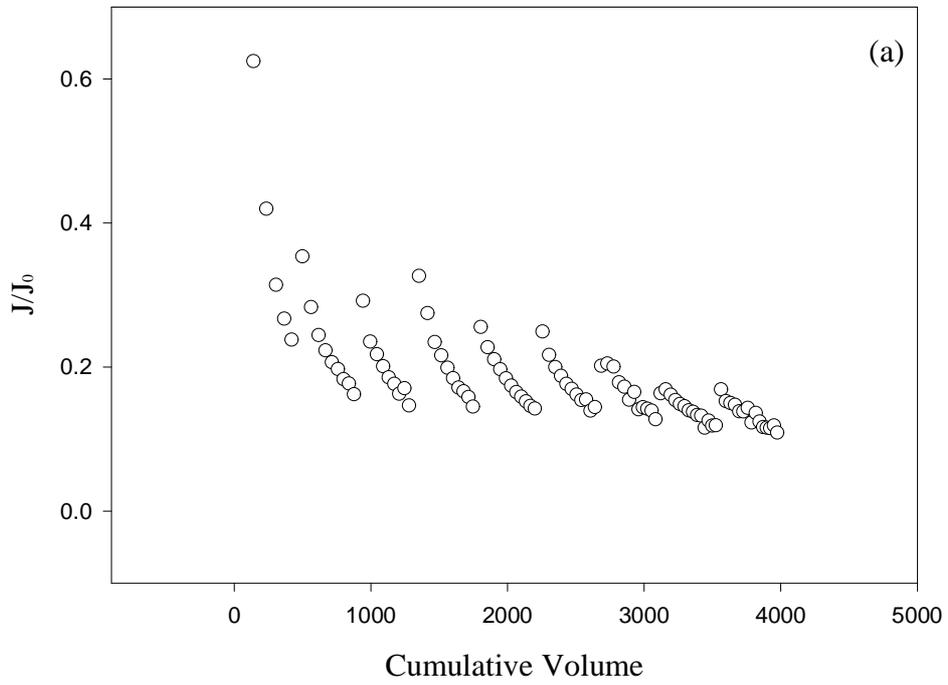


圖 A-8 於 SW 混凝機制下，(a)預沉澱 15 分鐘、(b)未經預沉澱後薄膜過濾之 9 次週期操作平均通量 (500mmHg 抽氣壓力)

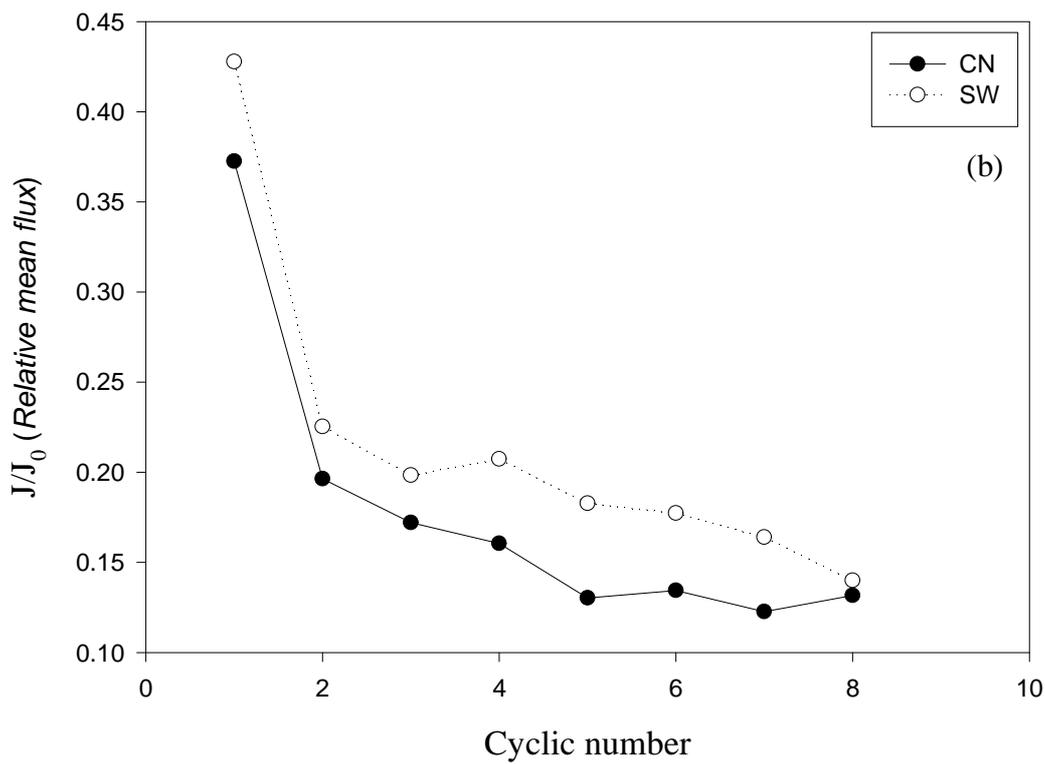
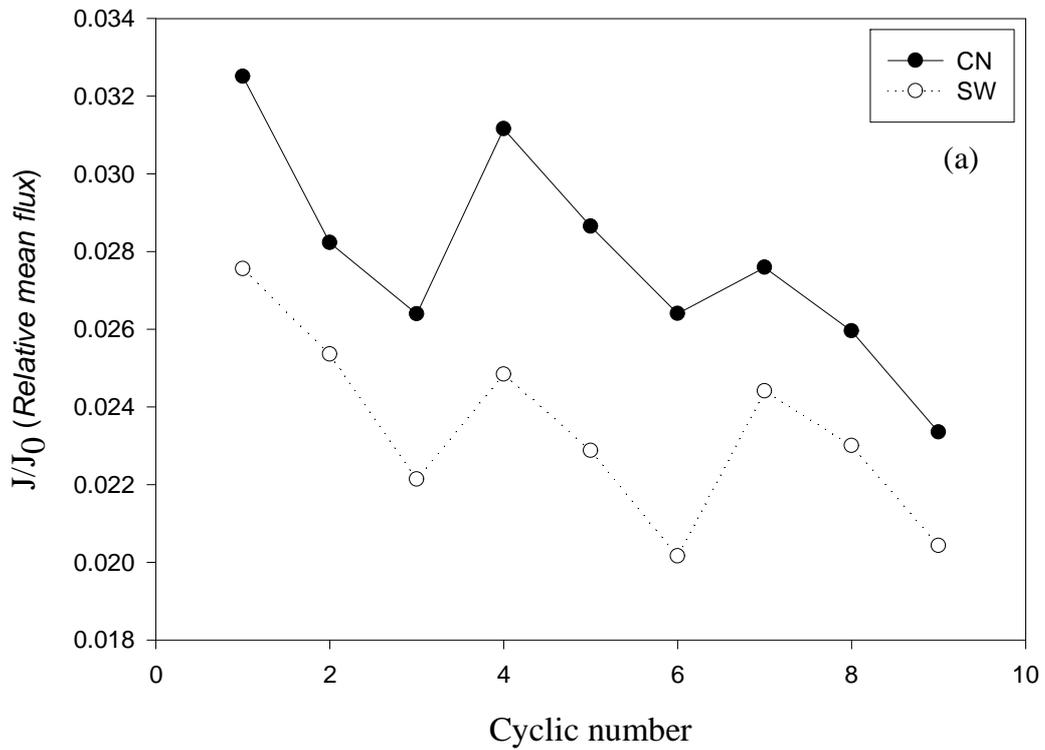


圖 A-9 不同混凝機制下前混凝處理(a)直接過濾、(b)沉澱 15 分鐘後過濾之 9 次操作週期之薄膜通量 (500mmHg 抽氣壓力)

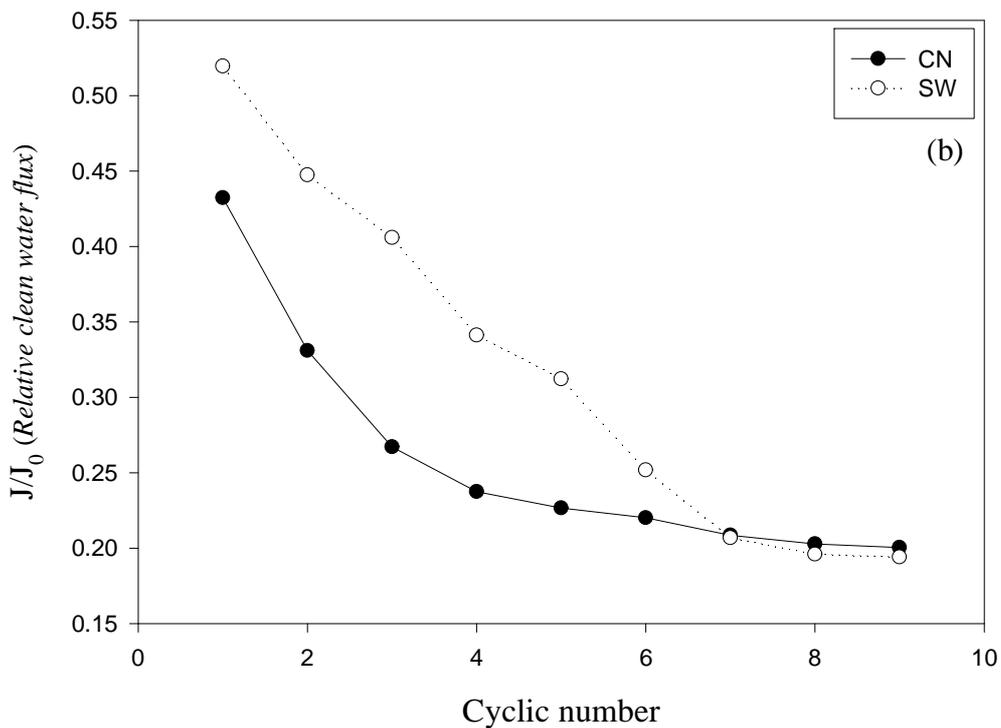
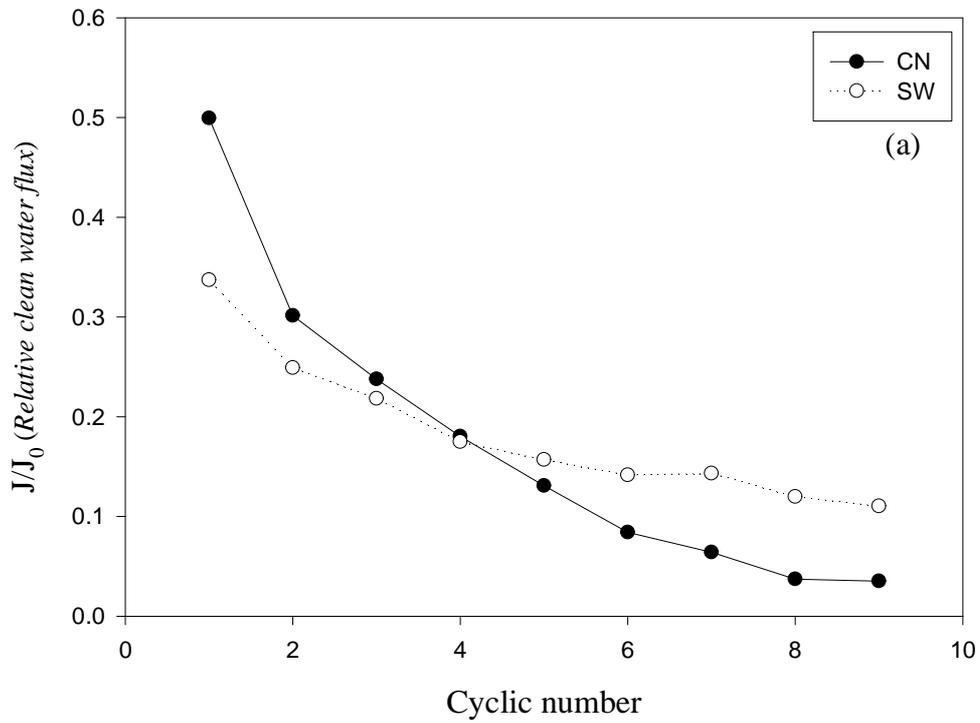


圖 A-10 以不同混凝機制前混凝處理過濾，經薄膜反沖洗後之 9 次操作週期平均清水通量變化(a)直接過濾、(b)沉澱 15 分鐘後過濾 (500mmHg 抽氣壓力)

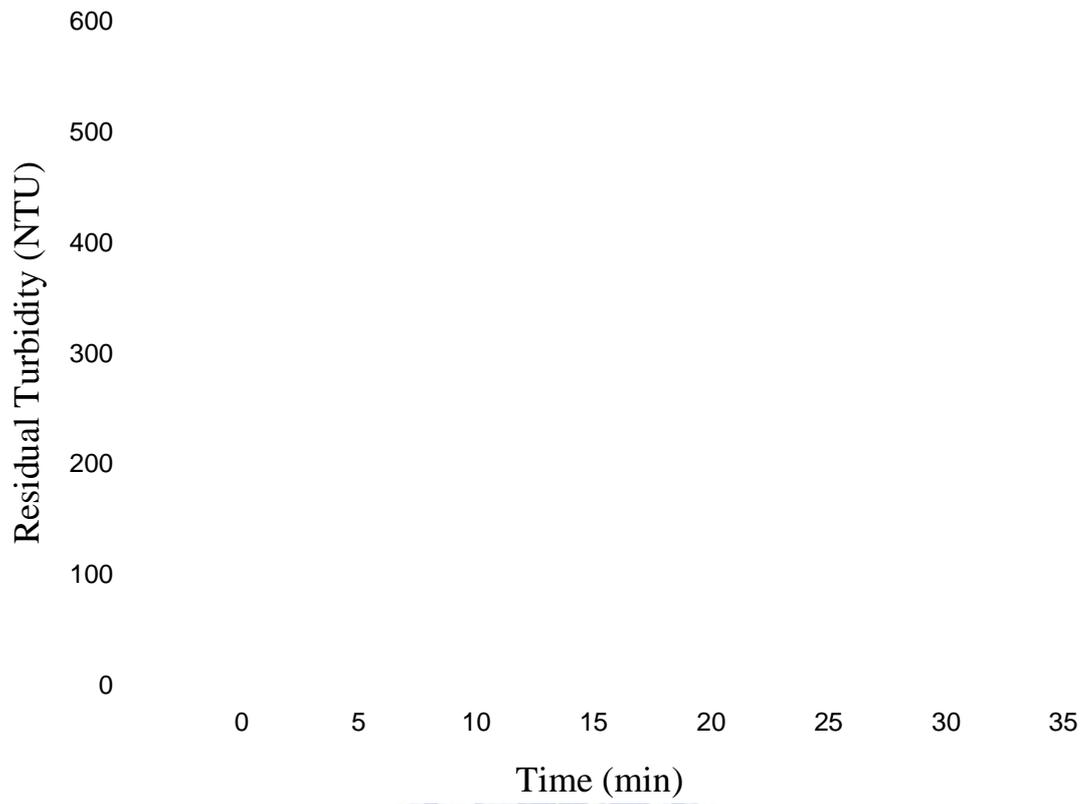


圖 A-10 新竹第一淨水場反沖洗水不同沉降時間之上層液殘餘濁度變化