

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

子計畫二：混凝土及薄膜過濾處理原水之研究(1/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-009-021-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

計畫主持人：黃志彬

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 31 日

消毒副產物 (HAAs + THMs) 生成機制與控制技術探討—子計畫二： 混凝及薄膜過濾處理原水之研究(I)

Formation mechanism and control technology of DBPs (HAAs + THMs) – subproject
II : Raw water treatment by coagulation and membrane filtration (I)

計畫編號：NSC-92-2211-E-009-021

執行期間：2003/08/01 - 2004/07/31

主持人：黃志彬 交通大學環境工程研究所教授

一、摘要

中文摘要（關鍵字：飲用水處理、天然有機物、薄膜過濾、結垢、質量平衡）

薄膜處理已逐漸被認定可替代傳統淨水程序處理天然水，惟獨尚待解決的問題是因水中含有的有機物會結垢於薄膜上，進而使得薄膜的操作效能、使用壽命與濾液通量明顯的下降。

目前在研究薄膜程序處理水中有機物之積垢機制，為簡化及方便實驗上之探討，大都是先將有機物依某些特性，如親疏水性、電荷及分子量大小等予以分類後再進入薄膜程序中，也有直接針對佔溶解性有機物最大宗之腐植質(humus)為討論對象，其又分為腐植素(humin)、腐植酸(humic acid)及黃酸(fulvic acid)，因腐植素不溶於稀酸、稀鹼，故不常列入討論對象中。

本研究以天然水進行實驗，先將之以RO濃縮後，再以0.45 μm 濾紙過濾，稀釋調配到合適的DOC濃度範圍，即可以30 kDa PVDF membrane 進行過濾。結果顯示天然水體以薄膜進行處理，濁度及DOC濃度都可達到良好之去除率，惟以質量平衡與濾出液通量衰減率進行評估，可發現DOM仍造成相當程度的積垢問題。

英文摘要 (keyword: drinking water treatment, natural organic matter, membrane filtration, fouling, mass balance)

Membrane filtration has been accepted as an alternative for traditional natural water treatment processes. However, membrane

fouling by natural organic matter (NOM) remains an unresolved problem, which leads to the decline in permeate flux and the reduction in the efficiency and the operation time of the membrane.

To facilitate the study on the mechanism of membrane fouling by aquatic NOMs, NOMs are generally separated by properties such as hydrophobicity, charge and molecular weight before entering the filtration process. Some researchers have concentrated on humus, the greatest part of the dissolved organic matter (DOM). Humus consists of humin, humic acid and fulvic acid, of which the humin is seldom studied because it does not dissolve in either acidic or basic solution.

Natural water used in this study was obtained from the Ming De Reservoir. The raw water was concentrated by reverse osmosis, followed by the filtration through the 0.45 μm membrane. The resulting solution was diluted to desired DOC concentrations with Milli-Q water for the filtration tests on 30 kDa hydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes. The result shows that the turbidity and the DOC concentration of the feed solution can be removed efficiently. However, the mass balance and the decline in permeate flux indicate the serious membrane fouling by the DOM.

二、計畫緣由與目的

隨著生活水準上的進步，公共給水上的安全更受到重視，不僅濁度的去除外，水中有機物、致病菌與微生物也在大眾的

要求下期能有更高的去除率。傳統的淨水程序無法對水中天然有機物(NOM)與微生物(如 *Giardia*, *Cryptosporidium* 等)提供有效的去除，更因在後續的處理中採用加氯消毒單元，形成致癌性的消毒副產物(DBPs)，對消費者健康更是潛在的風險。因此，發展其他高效能的替代程序與尋求更嚴格的有機物去除率，是目前先進國家的一種趨勢。

薄膜處理是一項新穎的技術，擁有的多項優點，使其日漸被認可足以取代傳統處理單元。惟應用於處理天然原水時，遭遇到嚴重的天然有機物積垢現象，致使薄膜的操作效能、使用壽命與濾液通量明顯的下降(Kaiya et al., 1996)。針對此一問題，國際上眾多的學者不斷鑽研其中的機制與尋求解決之道。薄膜程序配合混凝前處理則可提升有機物的去除率，且近年來使用鐵鹽取代鋁鹽當作混凝劑已是一種趨勢，因鋁鹽與阿茲海莫症有極大的關聯性。Thiruvenkatachari 等(2002)即以赤鐵礦當作膠凝劑進行前處理，結果發現溶解性有機碳(DOC)不僅有良好的去除率，且出流水濁度甚至可低於 1 NTU。

土壤及自然水體中有機組成複雜，若氣候溫暖又多雨，必使得有機種類更加複雜繁多。值得一提的是，NOM 特性(如疏水性、分子量大小及帶電性等)在積垢現象中的角色尚未釐清。Lin 等(1999, 2000)依據分子量及親疏水性使用膠凝過濾色層分析法(gel filtration column)和樹脂分類腐植質，認為使通量嚴重衰減的部分是大分子量 NOM。Fan 等(2001)也有類似的結論，認為天然水體中分子量大於 30 kDa 的有機膠體才是結垢主因，且後續研究薄膜的疏水性對積垢問題的影響，發現疏水性 PVDF 因與 NOM 間有有機干擾，如疏水性吸附與電荷作用，因此較親水性薄膜有較顯著的結垢速率(Fan et al., 2002)；但也有部分學者提出相反的觀點，利用大小排除層析(size exclusion chromatography)分段 DOM，發現小分子量的親水電中性部分才為主要的積垢物(Carroll et al., 2000)。Howe and Clark

(2002)的研究指出，天然水體中粒徑大於 0.45 μm 的顆粒對薄膜積垢並非主因，而是尺寸介於 3-20 nm 的粒子才是主要的積垢物，以 X-ray photoelectron spectrometry (XPS) 分析組成分，有機跟矽鋁鹽類等無機物質均有，但以有機物質為多量。另一重要結論，小於 3 nm 的 DOM 佔了總 DOM 的 85-90%，但對結垢的貢獻度卻很小。換句話說，雖然有很多研究指出 DOM 是積垢的主因，但其實只有一小部分的 DOM 才是主要的積垢物。

另外，鑑定天然水中造成積垢的組成，亦是此領域研究的一大主軸。水中 DOM 主要官能基為 Carboxylic Acid, Hydroxyl, Phenolic 及 Carbonyl groups，但卻有研究指出，利用 ATR/FTIR 進行薄膜表面積垢物組成分析，卻無上述官能基之存在，顯示大部分的 DOM 並未吸附在膜表面上，回應了先前提出的論點，造成積垢問題的僅是 DOM 中的一小部分，主要成份為無機的矽酸鋁及有機的羧基和氨基化合物(Howe et al., 2002)。但 Makdissi 等(2002)卻得到不同的結果，研究中使用 AFM, SEM 與 FTIR 進行鑑定，雖也得到膠體性 DOM 為主要積垢物，但其成份為勝肽聚醣(細菌細胞壁殘體)，結構為 Amino Sugars 與 Sugars。

本研究為探討薄膜處理天然水體時所有可能發生之積垢機制，所以實驗傾向於將原水先以薄膜過濾再進行分析，而不先將原水作初步的劃分，並檢測過濾前及過濾期間通量改變折點之水質變化，及配合 FTIR、AFM 與 SEM 等技術，來鑑定造成積垢之物種，最後再找出合適且高特徵性的分類依據，將具高積垢潛勢物種依序標的出來，並與過去研究報告作一比較。

三、實驗設備方法

天然水來源：水源取自苗栗明德水庫，現場以 RO 設備(Filmtec, USA)濃縮，並檢測 pH 及導電度，其餘項目兩日內檢測完畢，以塑膠桶保存於 4°C 之冷藏庫。

進流液處理：濃縮液以 $0.45 \mu\text{m}$ mixed cellulose ester membrane (Advantec MFS, Inc., USA) 過濾，除去顆粒性有機物，並稀釋至理想之 DOC 濃度。

薄膜過濾：薄膜採用疏水性 30 kDa PVDF membrane (AN09, Osmonics Inc., USA)，先以甲醇沾濕兩小時後，以 Milli-Q water 浸泡兩小時，再用 500 ml Milli-Q water 通過薄膜，以移除薄膜上殘存的保護劑，隨後即可量測清水通量(J_0)。所有試驗維持在室溫($22 \pm 2^\circ\text{C}$)下，Cross-Flow 模式過濾，TMP 0.33 bar ，有效過濾面積 140 平方公分 。薄膜設備詳見圖一。

水質分析：分析項目有 pH (CG841, SCHOTT Inc., Germany)、導電度(Tetra Con 325, WTW Inc., Germany)，濁度使用低濁濁度計量測，量測範圍為 $0.0001 \sim 10^5 \text{ NTU}$ (Turb555, WTW Inc., Germany)，TOC/DOC 使用可攜帶式分析儀，量測範圍為 $1 \text{ ppb} \sim 50 \text{ ppm}$ ，儀器偵測極限為 0.05 ppb (TOC Analyzer, Sievers)，UVA-254 (U3210, HITACH, Japan)量測前，水樣先校正 pH 至 7 ± 0.2 。

四、結果討論

1. 水質變化

基本水質檢測項目，如 pH、濁度及導電度，在過濾的三十分鐘內，前後並無太大的變化，表示循環系統中，進流液的水質大致維持穩定(數值未列表)。對水處理效能來講，薄膜處理可將原水濁度由 2.38 NTU ，降至濾出液濁度 0.15 NTU ，而 DOC 濃度則可由 2.55 mg/L 降至 1.59 mg/L (表 2)，DOC 濃度的去除率可以下列公式計算：

$$R = 1 - \frac{C_F}{C_O} \quad (1)$$

對以 PVDF membrane 進行過濾，DOC 去除率可達到 38% ，但若以質量平衡來分析整體系統則可發現，以處理 20 L 進流液，其 DOM 總質量為 47.8 g ，而濃縮液與濾出液中之 DOM 質量則分別為 1.44 g 與 41.62 g ，顯示將近有佔 9.9% 之 DOM

結垢於薄膜上，可見疏水性材質之 PVDF 薄膜有嚴重的有機物積垢問題。

2. 薄膜過濾實驗

在薄膜的清水通量測試中，所測得的清水通量(J_0)為 $0.2015 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 。圖 2 為濾出液通量與清水通量之比例對時間的關係圖，則通量的衰減率可由下列公式計算：

$$\phi = 1 - \frac{J_F}{J_O} \quad (2)$$

由圖中可看出，經一分鐘之過濾通量即明顯的下降約 38% ，顯示薄膜上之積垢一開始即出現，至十五分鐘過後，衰減率才逐漸趨緩，過濾時間達三十分鐘後，通量衰減率已達 56% 。

3. 未來研究方向

綜合以上實驗，可得一初步結論，以薄膜處理含 NOM 之水體時，會造成濾出液通量下降，顯示積垢潛勢不容忽視。圖 3 為未來規劃之研究方向，區分為三大項。其一為鑑定天然水體中會對薄膜造成積垢之有機物，依 Alken 等(1992)與 Bolto 等(1998)所述步驟中之樹脂，將天然原水作分類後再進行過濾，探討不同疏水性物種對薄膜之積垢潛勢，並以 X-ray 與 FTIR 分析各組成物，及利用 AFM 與 SEM 觀察薄膜表面變化。

其二為探討依分類後之物種對使用不同材質薄膜結垢能力之一致性是否改變，並討論當水質條件(如 pH 與離子強度等)改變時，結垢行為是否相對改變。

最後為針對先前已釐清的結論，期望以膜組與系統設計，如外加電場及膜內流場設計，或以前處理及考慮結垢物所帶之官能基進行膜面改質，來提升及改善濾出液通量。

五、結論

薄膜過濾苗栗明德水庫之 NOM，可得良好的濁度與 DOC 去除率，但因其中所含的 DOM 而使得濾液通量衰減，造成薄膜結垢，使薄膜需固定時間進行反沖洗或換膜而耗損成本。經初步的實驗認為未

來需進行更細部的探討其結垢機制，並尋找有效可靠的方式以提升薄膜的操作效能。

六、參考文獻

- Carroll T., King S., Gray S.R., Bolto B.A. and Booker N. A. (2000) The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. *Water Research* 34(11), 2861-2868.
- 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), 4455-4463.
- Fan L., Harris J. L., Roddick F. A. and Booker N. A. (2002) Fouling of microfiltration membranes by the fractional components of natural organic matter in surface water. *Water Science and Technology: Water Supply* 2(5-6), 313-320.
- Kaiya Y., Itoh Y., Fujita K. and Takizawa S. (1996) Study on fouling materials in the membrane treatment process for potable water. *Desalination* 106, 71-77.
- Kerry J. H., Kenneth P.I. and Mark M. C. (2002) Use of ATR/FTIR spectrometry to study fouling of microfiltration membranes by natural waters. *Desalination* 147, 251-255.
- Lin C. F., Huang Y. J. and Hao O. J. (1999) Ultrafiltration processes for removal humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment. *Water Research* 33(5), 1252-1264.
- Lin C. F., Lin T. Y. and Hao O. J. (2000) Effects of humic substance characteristics on UF performance. *Water Research* 34(4), 1097-1106.
- Makissi G., Croue J. P., Buisson H., Amy G. and Legube B. (2002) Organic matter fouling of ultrafiltration membranes. *Proceeding of the Membranes in Drinking and Industrial Water Production Conference, Germany*.
- Thiruvenkatachari R., Ngo H. H., Hagare P., Vigneswaran S. and Ben Aim R. (2002) Flocculation-cross-flow microfiltration hybrid system for natural organic matter (NOM) removal using hematite as a flocculent. *Desalination* 147, 83-88.

表 1 原水水質分析結果

水質項目	
pH	7.7
Turbidity (NTU)	2.38
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	282
DOC (mg/L)	2.55
UVA-254 (1/cm)	0.358
SUVA (L/m mg)	14.04

表 2 薄膜過濾水質分析結果

水質項目	進流液	濃縮液	濾液
pH	8.05	7.99	8.14
Turbidity(NTU)	0.19	0.16	0.15
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	401	376	354
DOC(mg/L)	2.39	2.18	1.59

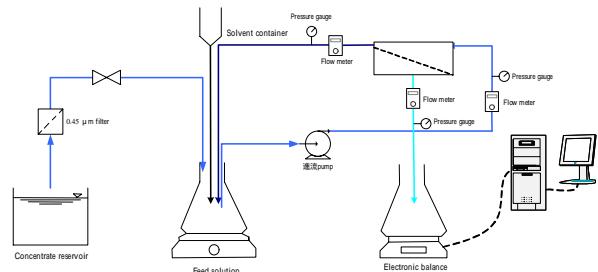


圖 1 薄膜設備

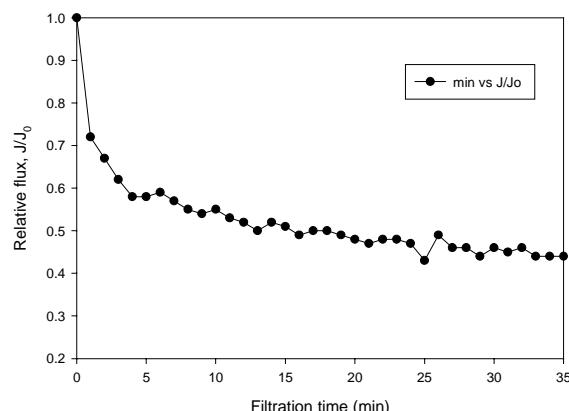


圖 2 以 30 kDa PVDF membrane 處理含 DOM 溶液之濾出液通量變化圖

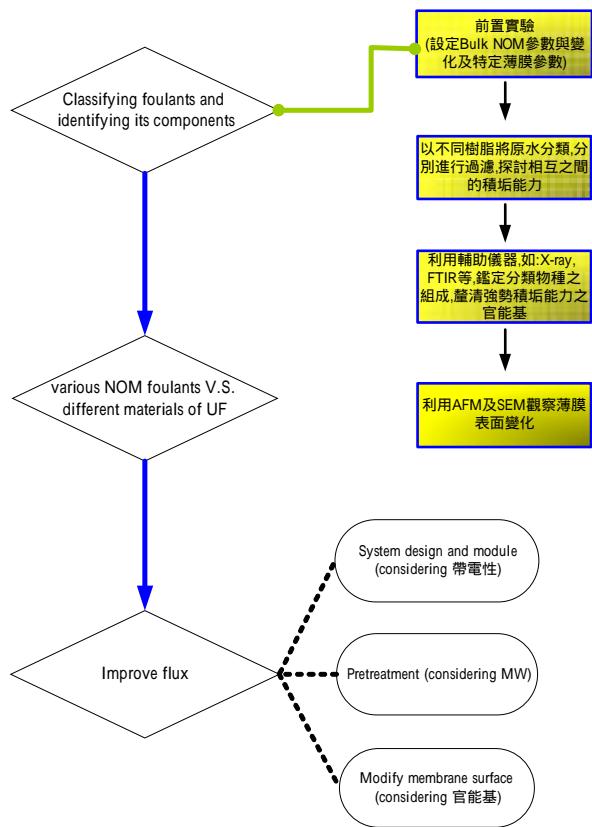


圖 3 未來研究方向概略圖