

結合薄膜及流體化結晶床對自來水中硬度去除之研究

NSC 89-2211-E-032-019

李奇旺¹，簡兆成²，廖榮志³

摘要

本論文提出結合薄膜與流體化結晶床之新型硬水軟化處理系統以去除自來水中硬度，利用兩種系統的優點來互補不足；由於研究計畫採用 UF 薄膜並無法有效的去除硬度，因此結合流體化結晶床以提高硬度的去除，由於流體化結晶床對於懸浮物的去除效率不高，因此結合 UF 薄膜可確保出流水的品質。

結果顯示，沒有擔體(例如只有薄膜)時由於硬度的結晶速率相當慢，因此薄膜本身不能有效的去除硬度。當分別添加擔體表面積 2.16~2.36 m²/L 之三種不同粒徑的擔體時(石英砂、海砂與 HIOP)，可有效的將硬度從 300 降低至 160 mg/L as CaCO₃ 以下，就擔體加入量而言，以粒徑約為 5μm 的 HIOP 擔體最少。結合薄膜與流體化結晶床之軟化處理系統對硬度的去除也受到 pH 及擔體表面積的影響。隨著 pH 及擔體表面積的升高，去除率也跟著上升。

¹ 淡江大學水資源及環境工程學系助理教授

² 淡江大學水資源及環境工程學系碩士

³ 淡江大學水資源及環境工程學研究生

研究緣起與目的

近年來，民眾對於飲用水的滿意度偏低，提昇飲用水水質標準已成為全民共識。對於飲用水的滿意度，以飲用水的可口性與適飲性最能直接被民眾所感受到，當水中硬度過高時便會導致飲用水的可口性與適飲性受到影響，雖然硬度對人類健康之影響並無確切定論，然而由於硬度的存在，用戶燒開水時，易產生白色沉澱物及口感不佳的問題，造成用戶對飲用水水質有所疑慮。國內環保署將於民國 92 年把目前飲用水水質標準中硬度標準從現行的 500 降低為 150 mg/L as CaCO₃。屆時，超過半數的水廠將無法達到此標準。[1]

傳統化學沉降法雖然可有效的去除水中的硬度，但是其產生的污泥及其後續處理所衍生的問題，是使用此方法所須考慮的。對於地狹人稠的台灣，污泥後續處理的費用，大幅提高了自來水的造價和成本。當自來水的收費標準無法反應造水成本時，採用傳統化學沉降法顯然不合乎經濟效益。流體化結晶床是針對傳統化學沉降法會產生污泥處置問題而發展。然而流體化結晶床的操作及使用並非沒有缺點，例如：由於流體化床的設計、操作不當的情況下，高濃度的懸浮固體(suspended solid)會通過結晶床，而增加後續處理的困擾。[2, 3]

針對國內自來水水事業單位對硬度去除研究之迫切需要，加上國內特有之環境，如用地取得困難及水價結構不合理等，本研究計畫將研究結合薄膜和流體化結晶床之新型處理程序來去除硬度。本研究計畫之目的為探討結合薄膜和流體化結晶床之新型處理程序對於硬度去除的可行性，及探討影響本新型處理程序對於硬度去除的參數，如 pH、擔體種類、及擔體所提供的表面積等。

設備材料及分析方法

本研究計劃的硬水軟化設備如圖 1 所示，本設備包含一個中空式管狀薄膜、四個幫浦、和四個二向或者是三向閘門。所有的幫浦和閘門的開關由定時器控制，幫浦和閘門

的開關依據不同程序而定。整個操作流程包括製水程序（30分鐘）和反沖洗程序（6秒鐘），製水回收率大約為 $92 \pm 1\%$ 。流體化結晶反應槽，依據所加入擔體種類，設計兩個反應槽體(A、B)。槽體(A)為長 200 公分，內徑為 7 公分之壓克力管柱，管柱下方設有整流設備，以期流速能平均，上方並設置溢流設備，以排除因反沖洗而溢流出的水量。為了使在管柱中的擔體能夠產生流體化現象，必須提供一個夠大的上升流速（70~100 m/hr），當槽體(A)內所放置的是石英砂等裝填量較多且總重量較重的擔體時，需藉由迴流幫浦裝置以提升上升流速，使擔體能夠形成流體化。若所加入擔體的體積及粒徑很小時（如 HIOP），則上升流速上便可以降低，甚至無需上升流速，僅以攪拌來代替，只要能夠提供擔體完全混合，便可去除硬度，因此利用槽體(B)作為試驗槽體，利用攪拌器，使槽體中的溶液產生擾動的現象。流體化結晶床槽體(B)的設計為長、寬、高各為 38.5、18、及 20 公分的壓克力長方形槽體，槽體正下方設置磁石攪拌器，以利攪拌。槽體底部設有一進流水入口，連接進流幫浦與加藥幫浦，上方設有一溢流出口，以避免水槽中水過多時可利用此溢流口排出。

薄膜為由 ZENON 公司所製作提供之 ZeeWeed®UF 薄膜，孔徑(pore size)範圍在 0.4 ~ 0.04 μm ，薄膜表面積為 $0.0465\text{m}^2(0.5\text{ft}^2)$ ，為一 Outside-in 出水方式之薄膜。出水方式是利用蠕動幫浦對薄膜進行抽水，使薄膜內形成負壓，讓槽體中的水經由薄膜過濾而流出，廠商建議之操作流速為 $20\text{ L/m}^2\text{-hr}$ (15.5 mL/min)，最大薄膜操作壓力為 -4bar。

本實驗使用含鈣濃度為 $300\text{ mg/L as CaCO}_3$ 之人工原水來進行試驗，人工原水是利利用實驗室自來水及氯化鈣(CaCl_2)與碳酸鈉(Na_2CO_3)配製而成。由於自來水中的鈣硬度在 $50\text{-}60\text{ mg/L as CaCO}_3$ 左右，因此將再添加 $240\text{ mg/L as CaCO}_3$ 的鈣濃度，由於自來水中所含的碳酸根(CO_3^{2-})濃度有限，為了使鈣離子能夠有充份的碳酸根可反應形成碳酸鈣結晶，因此將同時於原水中提供鈣離子與碳酸根離子。配製方法是在 2 升的燒杯中加入 1.5 升的自來水、5.33g 的氯化鈣與 5.1g 的碳酸鈉，並利用磁石攪拌器進行攪拌，此時之混

合溶液呈現白色混濁狀，接著以 1.8N 的硫酸(H_2SO_4)調整直至溶液呈無色透明狀，此時溶液為酸性，在利用 NaOH 將溶液 pH 調整至 pH=7.0，最後將此溶液倒入塑膠水槽中，並加入自來水定量至 20 升，並於配製後利用攪拌器攪拌。

本研究中所使用的擔體包含石英砂、海砂與 HIOP (Heated-iron-oxide particle)三種，其平均料徑分別為 0.6mm、0.297mm 及 0.005mm [4]，石英砂為板新淨水廠所提供，其均勻係數為 0.14。海砂則取至台北縣淡水鎮沙崙海水浴場海灘上。海砂取回實驗室後，便利用美國標準篩予以過篩，使用篩號(mesh number)為 50 與 70，其對應篩網孔徑分別為 0.297mm 與 0.215mm，之後將通過 50 號篩但留於 70 號篩上之海砂取出，並以自來水洗淨、烘乾後，用密封袋予以密封保存。

HIOP 則是參考 Chang 氏等(1996) [4]的研究所製作，主要是將氯化鐵($FeCl_3$)加入盛裝適量的蒸餾水的燒杯中，並進行攪拌，此時溶液中呈酸性，接著使用 10N 的氫氧化鈉(NaOH)將溶液的 pH 調整至 pH = 7.0。接著將燒杯放入烘箱中，於 110°C 下烘 14 小時，在 14 小時後，燒杯中的水份由於高溫而蒸發，燒杯內僅留下紅棕色固體物並附著於燒杯杯壁，由於先前加入的氫氧化鈉與氯化鐵提供的氯離子會形成氯化鈉(NaCl)，因而使得這些紅棕色固體物表面會有白色的氯化鈉固體附著，必須再使用蒸餾水進行沖洗，以去除氯化鈉，在沖洗數次後，燒杯中將留下紅棕色液體，其中便含有所製作的 HIOP 固體。

HIOP 中的鐵含量分析，則需將 HIOP 顆粒於強酸(HNO_3)及溫度 100°C 環境下消化，再利用 The 19th Standard Methods (1995)[5]所提供的 Fe D. Phenanthroline 分析方法進行分析，以了解含 HIOP 溶液中之鐵濃度。

壓力自動量測則利用壓力範圍為-1~3 Bar 的壓力探針⁴，藉由接收薄膜內部的壓力變化，產生電壓值。壓力計所傳出之電壓值，由連接卡 ADAM4017⁵接收，連接卡 ADAM-4520⁵主要是將電壓值轉為數值型式，並利用 RS-232 連接電腦，並配合工業圖控軟體 Visidaq 3.0⁵ 進行電腦監控。所記錄的電壓數值再利用電壓值與壓力值的校正曲線關係換算得壓力。pH 控制器主要是設定 pH 的區間來控制加藥幫浦的運轉與否。

水中的自由鈣離子濃度則使用鈣離子選擇電極(Calcium-electrode)⁶於常溫下量測，電極使用時間間隔超過 24 小時時，便重新校正。由於樣本 pH 值(6.8~9.6)對於量測的鈣離子濃度並不會有很大的影響，故 pH 值的干擾忽略不計。由於一般量測鈣硬度多使用 EDTA 滴定法，為了了解滴定法與鈣電極所量得的值有何差異，將鈣電極所量得之濃度與使用 EDTA 滴定所得之濃度作一比較，如圖 2 所示。兩分析方法所得之濃度相關係數(r^2)高達 0.9993，顯示可使用方便快捷的鈣電極法來取代 EDTA 滴定法。

結果討論

(一) 薄膜對硬度去除及其受污泥阻塞程度的探討

根據 Snoeyink 氏(1980)[6]等引用在 Trussell 氏(1972)及 Nancollas 氏等人(1975)所作的研究發現說明，由於 CaCO_3 的沈澱和結晶是一耗能反應，因此 CaCO_3 的沈澱和結晶，需於相當高的濃度下(例如，過飽和狀態下)才開始進行。Nancollas 氏等提出結晶速度與有效結晶表面積大小有直接關係，可由式(1)表示為：

⁴ Huba control incorporation, Japan

⁵ 台灣研華科技股份有限公司

⁶ Model No. 93-20, Orion Research Inc. USA

$$\frac{dm}{dt} = -kA(m - m^*)^n \quad (1)$$

其中 m 為溶液中物種濃度， m^* 為於溶液中物種之飽和濃度， t 為 m 在溶液中之時間， k 為結晶成長速度常數， A 為可利用之有效結晶表面積， n 為一常數。由式中可知，於反應中加入可供 CaCO_3 沈澱和結晶的有效結晶表面積（例如，添加擔體），可加速沈澱和結晶成長速度。

於 25°C 水溫下，水中含有硬度濃度為 300mg/L as CaCO_3 時， CaCO_3 於水中是以過飽和狀態存在，其飽和指標(saturation index)於 $\text{pH } 9.0$ 及 9.5 時分別為 98 及 282 （如表 1）。在飽和指標高達 98 及 282 的情況下，因實驗只利用薄膜（沒有添加擔體）來去除硬度，可提供 CaCO_3 沈澱和結晶的表面只有反應槽體(槽體(B))及薄膜， CaCO_3 的沈澱和結晶速率還是相當緩慢(水力滯留時間大約為 7 小時)。由圖 3 可知出流水中鈣濃度的範圍約在 $250\text{-}300\text{ mg/L as CaCO}_3$ 之間振盪，將 pH 值從 9.0 調整到 9.5 雖能降低溶液中的鈣濃度，但效果並不大。

圖 4 為不同 pH 下薄膜壓力之比較，由圖中可知，薄膜壓力並沒有因為碳酸鈣的形成及操作時間增加而增加。 $\text{pH}=9.5$ 的壓力比 $\text{pH}=9.0$ 時大，表示碳酸鈣的沈澱和結晶確實有增加並對薄膜造成阻塞，但並不嚴重。

(二) 擔體種類、濃度及擔體體積與反應槽體積比值對硬度結晶與薄膜阻塞的影響

表 2 為比較擔體的種類、濃度、擔體體積和反應槽體積之比值對硬度結晶的影響之

試驗條件。加入的擔體於每公升槽體所提供的表面積介於 2.16 到 2.36 m²/L 之間，而所加入的擔體重分別是石英砂 3485 公克、海砂 1309 公克、及 HIOP 32 公克。比較擔體體積和反應槽體積比值，石英砂、海砂、及 HIOP 分別佔有反應槽體積的 21.6、11.7、及 0.2%。

圖 5 中可明顯的看到，前 10 個小時由於 pH 不穩定及稀釋作用，鈣濃度慢慢上升，在操作時間經過 10 小時後，鈣濃度多在 110~160 mg/L as CaCO₃ 間跳動，相對於 47 到 63% 之硬度去除率。三種擔體對於鈣離子的去除效果大致相同，且對薄膜造成的阻塞並不嚴重。因此擔體的種類並不影響硬度去除的效果。從以上結果可知，1 公克的 HIOP 可提供相同於石英砂 1515 公克、海砂 569 公克的去除效果，而操作上，若能以較低的擔體量獲得相同的去除效果，且只需些微迴流便可使之流體化，如此可節省許多的能源。

圖 6 為 HIOP 加入量（例如，不同擔體表面積）對鈣離子去除率的影響。鈣離子的去除率隨著 HIOP 可提供的表面積增加而上升，而對薄膜造成的阻塞並不受 HIOP 濃度的影響（圖 7）。在 HIOP 表面積為 10 m²/L 時，出流水的鈣離子濃度大約為 40mg/L as CaCO₃，相當於 85% 的去除率。

(三) pH 對於硬度結晶的影響

表 4 為添加石英砂或 HIOP 於不同 pH 條件下對硬度去除率的比較，石英砂和 HIOP 系統中擔體所提供的表面積有分別有 2.16 及 0.14 m²/L。硬度的去除率隨著 pH 值的升高而升高，於石英砂系統中硬度的去除率從 pH 值 8.5 的 30% 提高至 pH 9.5 的 67%，同樣的，HIOP 系統中硬度的去除率也從 41% 提高至 72%。值得注意的是，壓力則不受 pH 值影響（圖 8）。

結論

研究結果顯示，結合薄膜及流體化結晶床可有效的去除水中硬度，由於結合薄膜對於流體化結晶床中擔體的選擇更有彈性，本研究中選擇粒徑約為 $5\mu\text{m}$ 的 HIOP 當作擔體，於擔體表面積為 $10\text{ m}^2/\text{L}$ 時鈣的去除率可高達 85%，且可大幅降低所加入的擔體及處理設備的體積(與槽體 B 的體積比值 0.83%)。於 pH9、擔體表面積 $2.16\sim 2.36\text{ m}^2/\text{L}$ 時，系統中添加三種擔體的硬度去除率相似。增加 HIOP 擔體表面積從 0.14 到 $10\text{ m}^2/\text{L}$ ，硬度去除率也從 56 提升至 85%。

致謝

本研究承蒙行政院國家科學委員會補助研究經費(計畫編號：NSC 89-2211-E-032-019)及加拿大 Zenon 環境公司提供薄膜(ZENON Environmental Inc)，特此敬致謝忱。

參考文獻

1. 洪玉珠,白秀華等,高雄地區自來水配水系統影響飲性物質的調查及改善策之探討(2/2)" EPA-88-ULI-03-12
2. Harms, W.D., Jr. and R.B. Robinson, *Softening by fluidized bed crystallizers*. Journal of Environmental Engineering, 1992. 118(4): p. 513-29.
3. 陳怡萱,葉宣顯,賴文亮,蔡木川 *流體化結晶床於飲用水之應用*. 第二十四屆廢水處理技術研討會論文集. 1999.
4. Chang, Y.J. and M.M. Benjamin, *Iron oxide adsorption and UF to remove NOM and control fouling*. Journal American Water Works Association, 1996. 88(12): p. 74-88.
5. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 19 ed. 1995,

Washington, DC: APHA, AWWA, and WPCF.

6. Snoeyink, V.L. and D. Jenkins, *Water Chemistry*. 1980: John Wiley & Sons, Inc.

表 1、不同 pH 下 CaCO_3 於 25°C 之飽和指標 (Saturation index, S) 值 ($[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] = 0.003\text{M}$)

pH	S
9.0	98
9.5	282

表 2、擔體的種類、濃度、擔體體積和反應槽體積之比值

擔體	英砂	海砂	HIOP
粒徑(mm)	0.6	0.297	0.005
密度(g/cm^3)	2.69	1.86	2.76
加入擔體重(g)	3485	1309	32.3
與槽體體積比值(%)	21.6	11.7	0.2
擔體表面積 (m^2/L)	2.16	2.36	2.25

表 3、HIOP 擔體表面積和硬度去除效率關係 (原水硬度 300 mg/L as CaCO_3 and $\text{pH} = 9.0$)

擔體表面積(m^2/L)	0.14	2.25	10
平均硬度去除率 (%)	56	71	85

表 4、石英砂或 HIOP 於不同 pH 條件下對硬度去除率的比較 (石英砂和 HIOP 系統中擔體所提供的表面積有分別為 2.16 及 $0.14\text{m}^2/\text{L}$)

	8.5	9.0	9.5
石英砂	30%	58%	67%
HIOP	41%	56%	72%

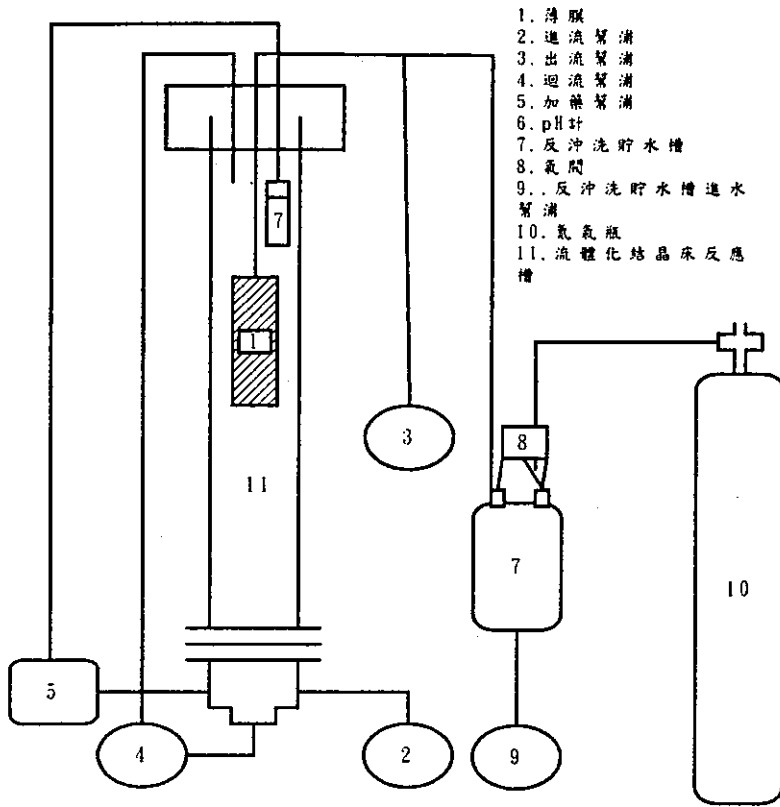


圖 1、硬水軟化(含流體化結晶床與薄膜設備)設備

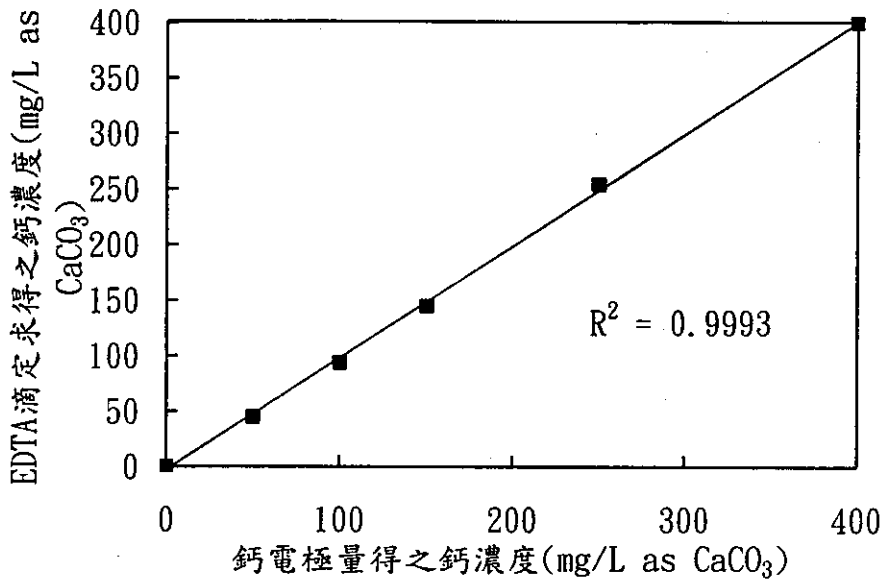


圖 2、鈣電極量得濃度與 EDTA 滴定求得濃度比較

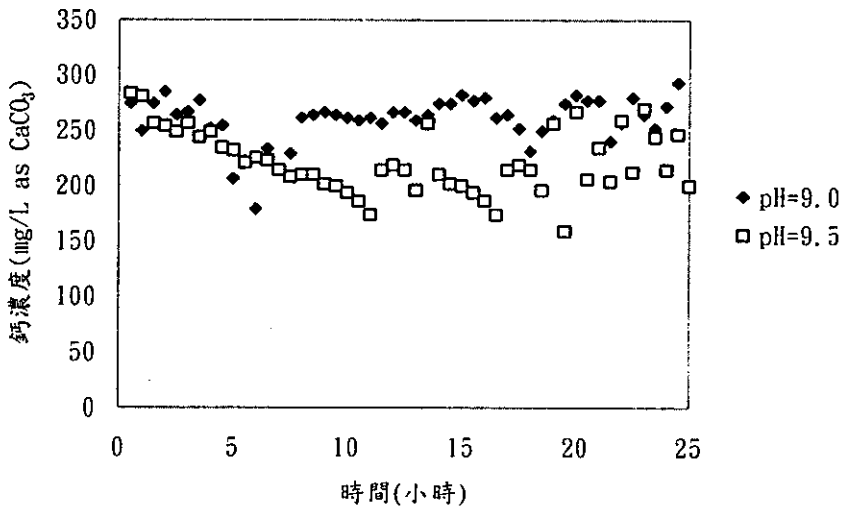


圖 3、未加擔體不同 pH 下薄膜過濾出流水之鈣濃度

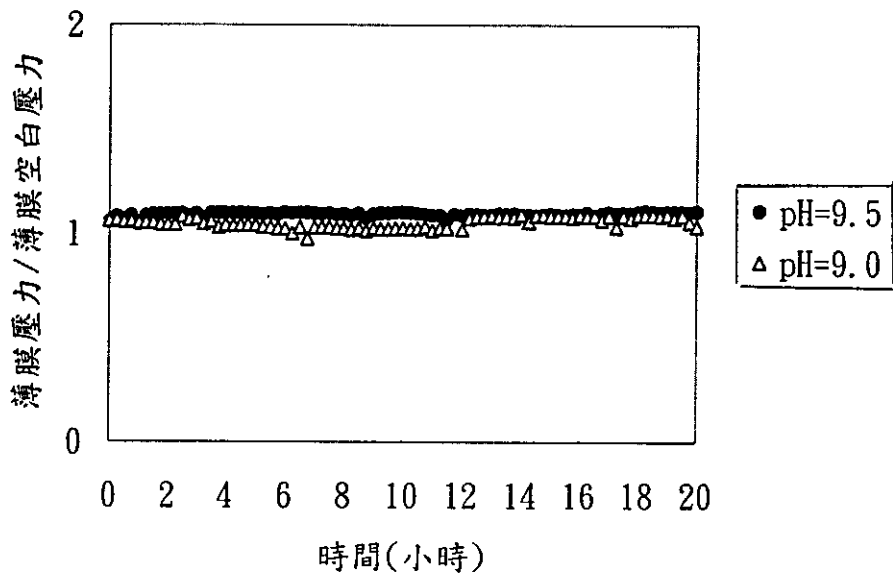


圖 4、未加擔體不同 pH 下薄膜壓力之比較

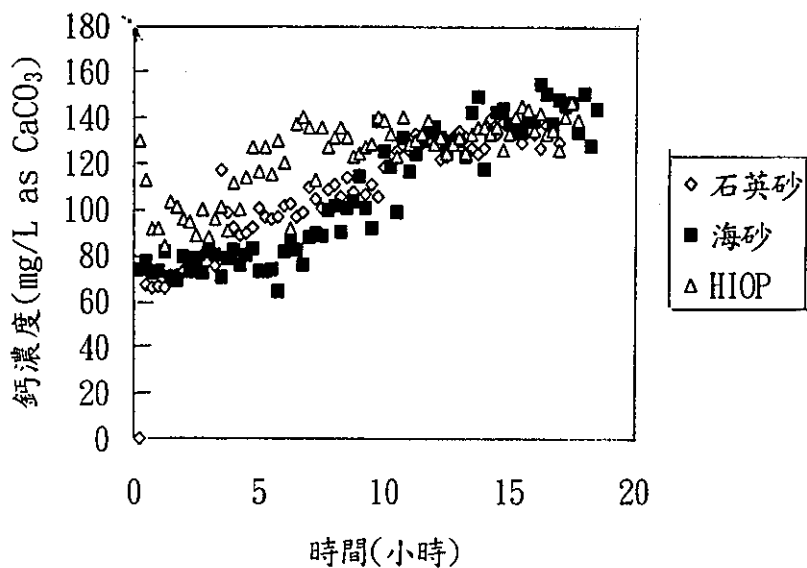


圖 5、不同擔體對水中鈣濃度去除之比較 (pH=9.0)

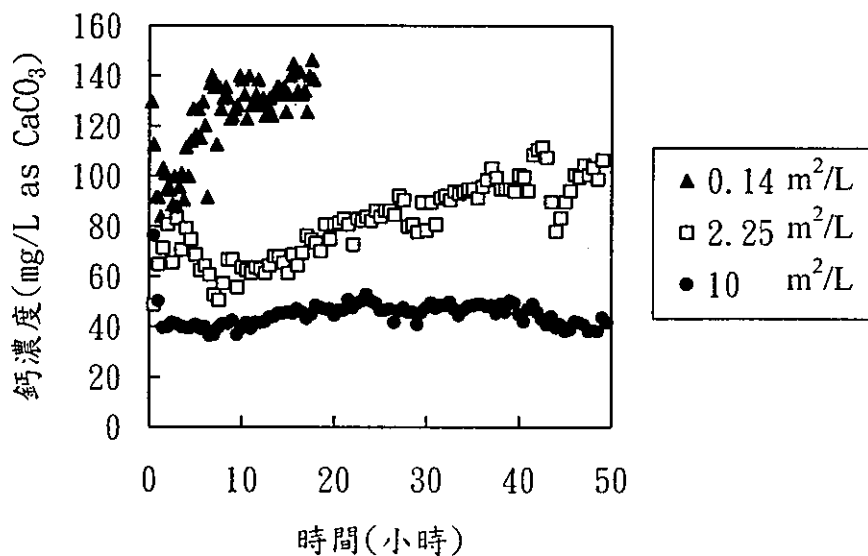


圖 6、不同擔體(HIOP)表面積下鈣離子去除率

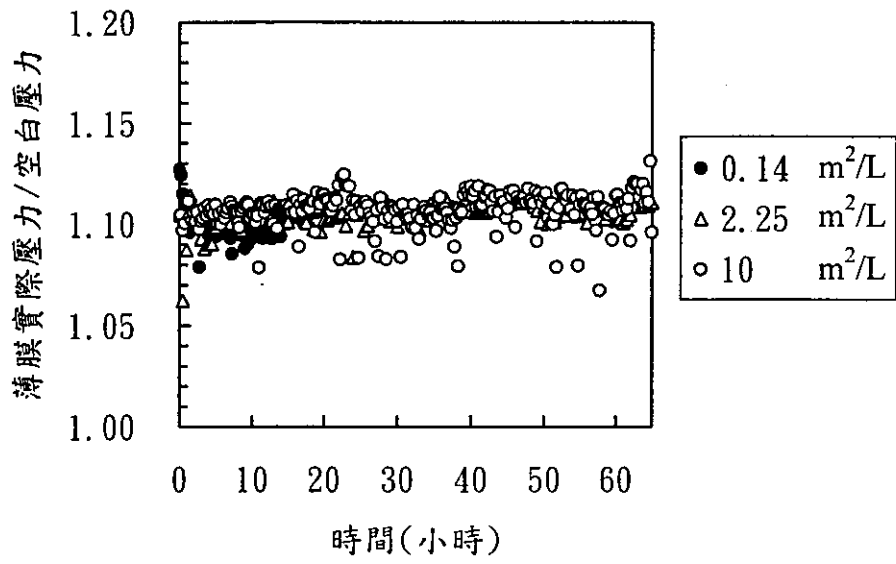


圖 7、不同 HIOP 擔體表面積下薄膜壓力之比較

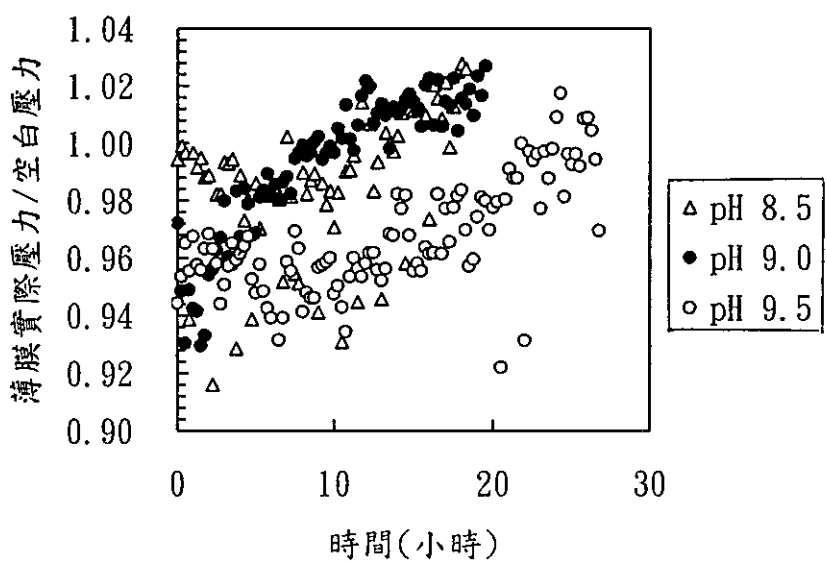


圖 8、不同 pH 下石英砂系統薄膜壓力之比較