

結合薄膜及流體化結晶床去除水中硬度之研究： 水中自然有機物、磷酸根濃度及濁度對硬度去除之影響

*李奇旺， **廖榮志

*淡江大學水資源及環境工程系助理教授

**淡江大學水資源及環境工程系碩士

摘要

本研究探討結合薄膜與流體化結晶床之硬水軟化處理系統，於長時間操作、薄膜製水濾程長短、及原水中自然有機物、磷酸根濃度及濁度對硬度去除效率及薄膜阻塞程度的影響。

結果顯示薄膜製水濾程週期長短對於操作薄膜是一項重要的參數，本實驗比較 15、30、60 分鐘的濾程發現，於 15、30 分鐘的濾程操作條件下，壓力並沒有明顯的增高，相對的於 60 分鐘濾程條件下其壓力比值卻有明顯的升高。然而濾程長短對於硬度的去除效率沒有影響。

當人工當原水中含有自然有機物及磷酸離子時，硬度的去除效率大幅降低。然而這些離子對薄膜操作壓力的影響，根據其濃度高低而有所不同。例如，原水中含有 0~10ppm 的 NOM 時，壓力比值並沒有明顯的上升，由此可知，薄膜表面阻塞的情形並不嚴重，相較之下加入 20ppm NOM 人工原水的操作條件下，在剛開始操作後的一天，壓力比值就有明顯的上升，尤其在操作五天之後，其壓力比值更是呈現有 3 倍之多。

原水中含有濁度對於水中硬度的去除效率並無太大的影響，其原因是 HIOP 擔體的表面積遠遠的大於濁度的表面積，因此擔體即可提供足夠的表面積與給予水中的碳酸鈣結晶，所以在槽體中含有擔體存

在時，濁度的濃度對於硬度的去除就顯得不重要了。

前言

之前的研究中[1]，我們提出以流體化結晶床結合薄膜處理程序去除水中硬度，藉由薄膜具有固液分離的特性，利用體積小的 HIOP 當作擔體藉以提供較大的反應面積，增加水中碳酸鈣沉澱物結晶在擔體上的效率，以達到去除硬度的目的。前面的研究結果顯示，結合流體化結晶床與薄膜之處理程序對於去除硬度具有良好的效果，其硬度去除效率受到操作 pH，擔體面積等影響。

上述的研究並未針對薄膜製水的週期長短，探討其對結合處理程序中硬度的去除效率及薄膜操作壓力的影響，若是可以延長製水濾程時間，減少反沖洗的次數，可以增加處理水的產量。但是，相對的這卻可能造成薄膜嚴重的不可逆阻塞，影響出流水的品質及提高製水成本[2, 3]，因此對於濾程時間長短是本研究要探討的項目之一。

Graveland et al. (1983) [4] 的研究發現，水中含有自然有機物及磷酸根離子時，影響傳統流體化結晶床對於硬度去除的影響甚鉅。例如，當自然有機物的色度及磷酸根離子濃度分別高於 50 mg/L 及 1mg/L 時，硬度的結晶效率就相當的差。然而，這些作者並未量化自然有機物及磷

酸根離子濃度對硬度去除效率的影響。Thompson et al. (1997) [5]研究自然有機物於硬水軟化程序的去除時發現，沈降的碳酸鈣固體選擇性將疏水性有機物一起移除。然而這些作者也並未討論有機物對硬度去除的影響。

當原水中含有濁度時，對於薄膜處理程序可能造成薄膜阻塞，有些研究認為光是濁度物質本身對薄膜造成阻塞不是非常嚴重[6]，然而有些研究認為濁度物質會加強自然有機物[7]或是高分子有機分子[8]對薄膜所造成的阻塞。以流體化結晶床而言，水中的濁度物質卻可成為提供碳酸鈣沉澱物結晶的擔體，針對這個假設本研究將針對含有不同濁度的原水利用流體化結晶床結合薄膜方式處理之，觀察濁度對於本實驗設備的影響。

根據以上的討論，本研究將針對下列四點做探討：

1. 對於不同薄膜製水濾程時間下，UF 薄膜阻塞的情形。
2. 水中自然有機物質對於薄膜阻塞及硬度去除的影響。
3. 水中磷酸根離子濃度對於薄膜阻塞及硬度去除的影響。
4. 在原水中含有濁度的情形下，出流水水質以及 UF 薄膜阻塞的情形。

研究方法

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¹(有效表面積為 0.0465 m²)、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

¹ Zenon Environmental Inc., Canada

關依據不同程序而定。整個操作流程包括製水程序和反沖洗程序在此不予贅述。反應槽體為壓克力材質，其尺寸為長：寬：高=38.5：18：20 (公分)，槽體下放置一個磁石攪拌器，利用磁石攪拌的力量帶動槽體內擔體懸浮在水中。而槽體上方則設有一個溢流口，其目的是當水過多時可由此溢流裝置流出。反應槽體積為 7 公升，以流速為 15.5 ml/min 計算，其水力停滯時間為 7.5 小時。

本實驗所使用的人工原水中含有 300 mg/L as CaCO₃ 與 5 mg/L 的 NOM。人工原水中的硬度是以實驗室中的自來水及氯化鈣 (CaCl₂) 與碳酸鈉 (Na₂CO₃) 配製而成。因為自來水中本身含有的鈣離子濃度約在 50~60 mg/L as CaCO₃ 左右，所以在配製的過程中只增加 240 mg/L as CaCO₃ 的鈣濃度，由於自來水中含有的碳酸濃度有限，因此在配製的過程中要考慮提供足夠的碳酸濃度(添加碳酸鈉)，以便於有足夠的碳酸根離子與鈣離子反應形成碳酸鈣結晶。而人工原水中的 NOM 及濁度分別利用 Aldrich humic acids 及矽藻土配製而成。流體化結晶床所使用的擔體為 Heated iron oxide particles (HIOPs)，參照 Chang and Benjamin[9]的方法製作。NOM 利用紫外光/可見光光譜儀器測量其波長 254 吸收度分析之。磷酸鹽濃度分析是依照標準方法 4500-P 量測[10]。

除非特別說明，實驗的操作條件為：0.5 m²/L 的 HIOP 擔體，pH9.0，流速為 15.5 ml/min。

結果與討論

(一) 薄膜製水濾程長短對於薄膜阻塞及硬度去除的影響

本研究中比較薄膜製水濾程分別為 15、30 及 60 分鐘時對薄膜阻塞及硬度去除的影響。其中 15 及 30 分鐘濾程的反沖

洗時間分別為 3 及 6 秒，而 60 分鐘濾程的反沖洗時間為 12 秒，因此就水的回收率而言，三個操作條件是相同的(~92%)。

圖 2 顯示薄膜製水濾程長短與薄膜阻塞的關係圖，由圖中可知，在超過二十天的實驗中，15 及 30 分鐘反沖洗一次的濾程，壓力並沒有明顯的增高，於實驗終止前其壓力上升大約為 20%。相對的，60 分鐘的濾程下其壓力比值卻有明顯的升高，在將近十八天的實驗中，其壓力上升將近 2.4 倍。根據 Crozes[3] 的研究，增加反沖洗的頻率可以有效控制薄膜表面不可逆積垢的形成。顯然於 60 分鐘的濾程操作條件下，薄膜表面形成不可逆積垢，因此無法於反沖洗階段移除。相反的於 15 及 30 分鐘濾程的操作條件下可有效的避免不可逆積垢的形成。

相反的，濾程的長短並不影響硬度的去除效率，15、30 及 60 分鐘濾程之平均硬度去除效率大約為 60%。由於硬度的去除與 pH、擔體面積、及停滯時間有較大關係[1, 4, 11, 12]，濾程長短並不影響硬度的去除效率是可預期的。

(二) NOM 濃度對於薄膜阻塞及出流水水質的影響

圖 3 為原水中含有不同 NOM 濃度對薄膜阻塞的情形。除了含有 20mg/L NOM 的系統外，其他三個系統五天操作的壓力上升皆小於 20%。相較之下含有 20mg/L NOM 的系統壓力隨著操作時間持續上升，於五天實驗結束前其壓力已經為一開始系統壓力的三倍。

圖 4 為系統中含有不同 NOM 濃度時的硬度去除效率。由圖中可知硬度去除效率隨著 NOM 濃度的增加而降低。當處理不含 NOM 的原水時，其硬度去除效率高達 85%，然而當處理含有 NOM 濃度為 20mg/L 的原水時，其效率降至 28%。有趣的是 NOM 的去

除效率和原水中的 NOM 濃度無關，其去除效率皆大約為 60%(圖 5)。根據 Thompson et al. (1997) [5] 研究自然有機物於硬水軟化程序的去除時發現，沈澱的碳酸鈣固體選擇性將疏水性有機物一起移除，因此我們推論於本研究中被去除的 60% 為疏水性有機物，而隨著出流水流出的 40% 為親水性有機物。由於親水性有機物可能與水中的鈣離子結合[13, 14]，因而造成鈣離子以碳酸鈣固體形式沈澱的效率不佳。圖 6 的結果間接證明我們的推論，由圖中我們可以發現出流水中殘餘硬度和殘餘有機物濃度呈線性關係，其 r^2 值高達 0.98，顯示出流水中殘餘硬度無法去除和水中殘餘的有機物濃度有直接的關連。

(三) 磷酸根離子濃度對於薄膜阻塞及出流水水質的影響

本研究也探討磷酸根濃度介於 0 到 1.63 mg/L 對硬度去除的影響。從表 1 可知原水中含有磷酸根大幅降低硬度的去除效率，當原水中含有濃度 0.33 mgP/L 的磷酸根時，硬度去除效率從未含磷酸根時的 85% 降低至 38%，進一步將原水中磷酸根濃度提高至 1.63 mgP/L，硬度去除效率則只有 14%。相反的，磷酸根的去效率則隨著原水中磷酸根濃度的增加而增加。例如，磷酸根去除效率從 44% 增加至 54% 當磷酸根濃度從 0.33 mgP/L 提高至 1.63 mgP/L。其原因為磷酸根與碳酸離子競相與鈣離子結合，因而降低硬度去除效率 [15]。

薄膜的阻塞也隨著原水中含有磷酸根而大幅增加，例如，於二天的實驗中薄膜的操作壓力增加大約 40%(圖 7)。因此，對於國內普遍受到污染且優養化的水源，利用結晶法去除硬度將受到嚴重的挑戰。

(四) 濁度對於薄膜阻塞及硬度去除率的影響

圖8為有不同濁度的人工原水對於薄膜阻塞及硬度去除率的關係圖。本實驗中原水含有 5ppm 的自然有機物。就硬度去除率而言，水中含有濁度與否對於硬度的去除率影響並不大。原水中含有濁度從 0 到 30NTU 的系統之硬度的平均去除率介於 82 到 70%之間。顯然的系統中一開始所加入的 HIOP 擔體已經足夠提供硬度結晶所需的面積，因此五天的操作中被薄膜攔截的進流水濁度物質所提供的面積比起 HIOP 擔體的面積顯然微不足道。不同濁度的人工原水對於薄膜阻塞的影響也不大，五天的實驗結束前，三個系統的壓力上升幅度皆小於 20%。

實驗中也針對反應槽中無添加 HIOP 擔體時，30NTU 濁度對硬度去除率的影響。由圖9可知硬度去除率隨著操作時間的增加，由一開始 20%的去除率，三天後增加為將近 60%。很明顯的，被薄膜攔截的進流水濁度顆粒，於本系統中擔任擔體的功能，因而隨著被薄膜攔截的進流水濁度顆粒增加，硬度去除率也隨著增加。從圖9也可觀察薄膜操作壓力也隨著時間而增加，然而於三天後其壓力約為開始的 1.15 倍，且於 1.5 天後，漸趨穩定。

結論與建議

研究結果顯示，將操作濾程控制在 30 分鐘以下，可有效的降低薄膜的阻塞。結合薄膜及流體化結晶床可有效的去除水中硬度，然而硬度的去除效率隨著水中有機物及磷酸鹽濃度的升高而下降。其原因為水中殘餘的親水性有機物或是磷酸鹽離子與鈣離子結合，造成鈣離子形成碳酸鈣固體沈澱的效率不佳。此外當水中有機物濃度高達 20mg/L 及含有磷酸鹽濃度大於 0.33mg P/L 時，薄膜的阻塞隨著時間而升高。

研究中也發現水中含有高達 30NTU 的濁度對於結合薄膜及流體化結晶床處理

程序的硬度去除率及薄膜阻塞影響不大。

誌謝

本研究承行政院國科會補助研究經費（計畫編號 NSC 90-2211-E-032-007-），及加拿大 Zenon 環境公司提供薄膜（ZENON Environmental Inc），得以順利完成，特此敬致謝忱。

參考文獻

1. 李奇旺，簡兆成，廖榮志 結合薄膜及流體化結晶床對自來水中硬度去除之研究 第十八屆自來水研究發表會報告集 P369-384. 2001.
2. Bourgeois, K.N., J.L. Darby, and G. Tchobanoglous, Ultrafiltration of wastewater: effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness. *Water Research*, 2001. 35(1): p. 77-90.
3. Crozes, G.F., et al., Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling. *Journal of Membrane Science*, 1997. 124(1): p. 63-76.
4. Graveland, A., et al., Developments in water softening by means of pellet reactors. *Journal American Water Works Association*, 1983. 75(12): p. 619-25.
5. Thompson, J.D., et al., Enhanced softening: Factors in influencing DBP precursor removal. *Journal American Water Works Association*, 1997. 89(6): p. 94-105.
6. Howe, K.J. and M.M. Clark, Fouling of Microfiltration and Ultrafiltration Membranes by Natural Waters. *Environmental Science & Technology*, 2002. 36(16): p. 3571-3576.
7. Zhang, M., C. Li, and M.M. Benjamin. Interactions of adsorbent particles with NOM in UF systems: why some adsorbents reduce fouling while others exacerbate it. in *The 7th International Workshop on Drinking Water Quality Management and Treatment Technology*.

2001. Taipei, Taiwan.
8. Jiraratananon, R., D. Uttapap, and P. Sampranpiboon, Crossflow microfiltration of a colloidal suspension with the presence of macromolecules. *Journal of Membrane Science*, 1998. 140(1): p. 57-66.
 9. 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.
 10. American Public Health Association, American Water Work Association & Water Pollution Control Federation, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20 ed. 1998, Washington, DC: APHA, AWWA, and WPCF.
 11. Li, C.-W., J.-C. Jian, and J.-C. Liao, Integrating membrane and fluidized bed pellet reactor for hardness removal. Submitted to *Journal American Water Works Association*, 2002.
 12. Sluys, J.T.M., D. Verdoes, and J.H. Hanemaaijer, Water treatment in a membrane-assisted crystallizer (MAC). *Desalination*, 1996. 104(1-2): p. 135-139.
 13. Kinniburgh, D.G., et al., Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model. *Environmental Science & Technology*, 1996. 30(5): p. 1687-1698.
 14. Benedetti, M.F., et al., Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environmental Science & Technology*, 1995. 29: p. 446-457.
 15. van Langerak, E.P.A., et al., Influence of phosphate and iron on the extent of calcium carbonate precipitation during anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1999. 74(11): p. 1030-1036.

表 1. 原水磷酸鹽濃度對於硬度及磷酸鹽去除的影響.

Phosphate concentration (mgP/L)	0	0.33	1.63
Hardness removal (%)	85	38	14
Phosphate removal (%)	na*	44	54

*not applicable

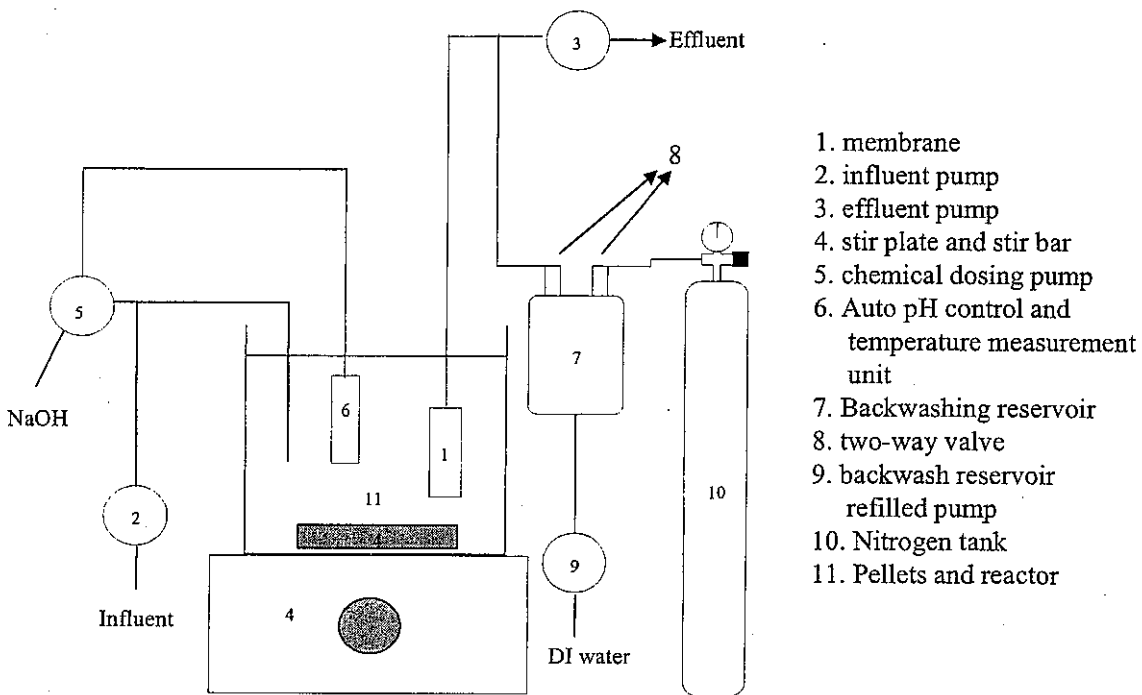


圖 1. 結合流體化結晶床與薄膜之硬水軟化設備

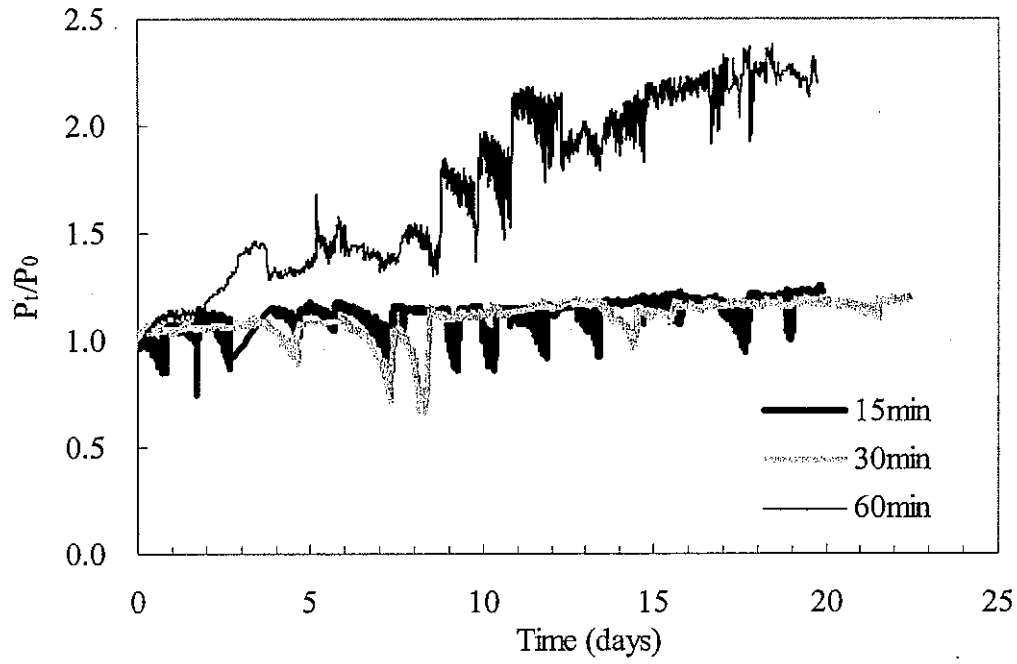


圖 2. 薄膜製水濾程長短與薄膜阻塞的關係圖

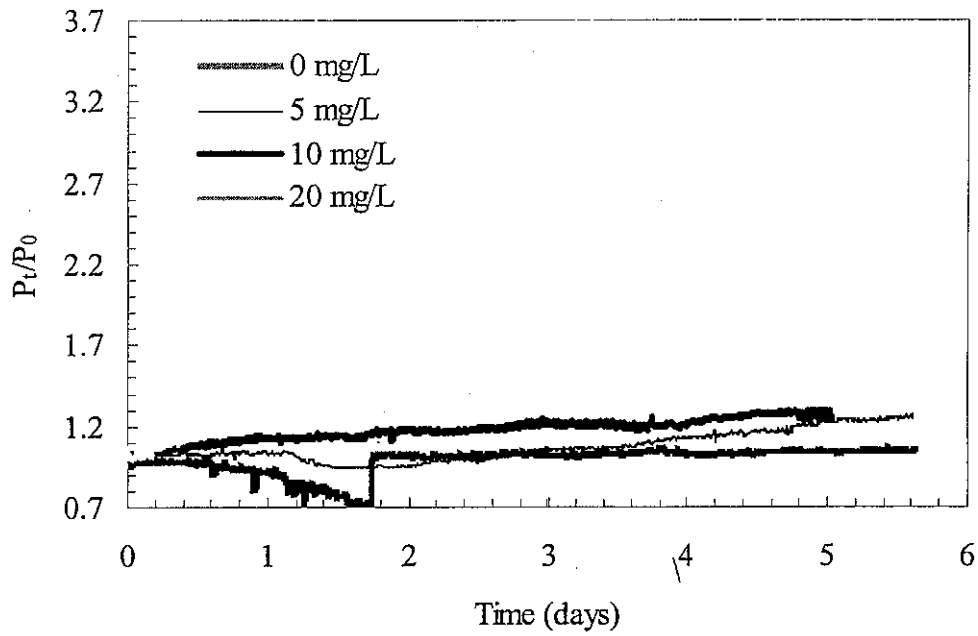


圖 3 原水中有機物濃度對於薄膜阻塞的影響

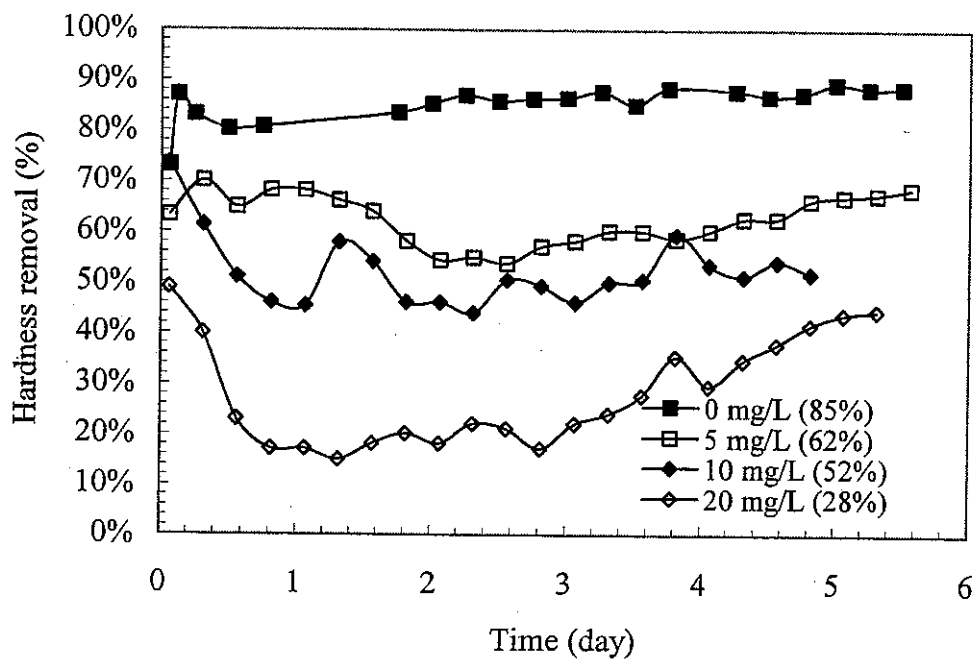


圖 4 原水中有機物濃度對於硬度去除的影響。括弧中的數據為平均的硬度去除率。

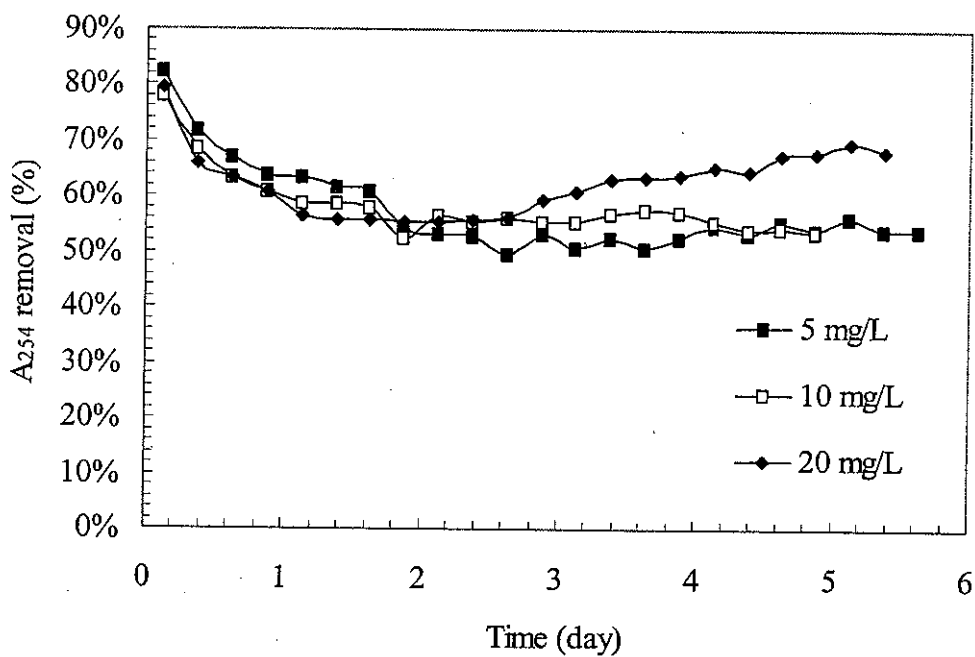


圖 5 原水中有機物濃度於薄膜及流體化結晶床的去除率與時間的關係圖。

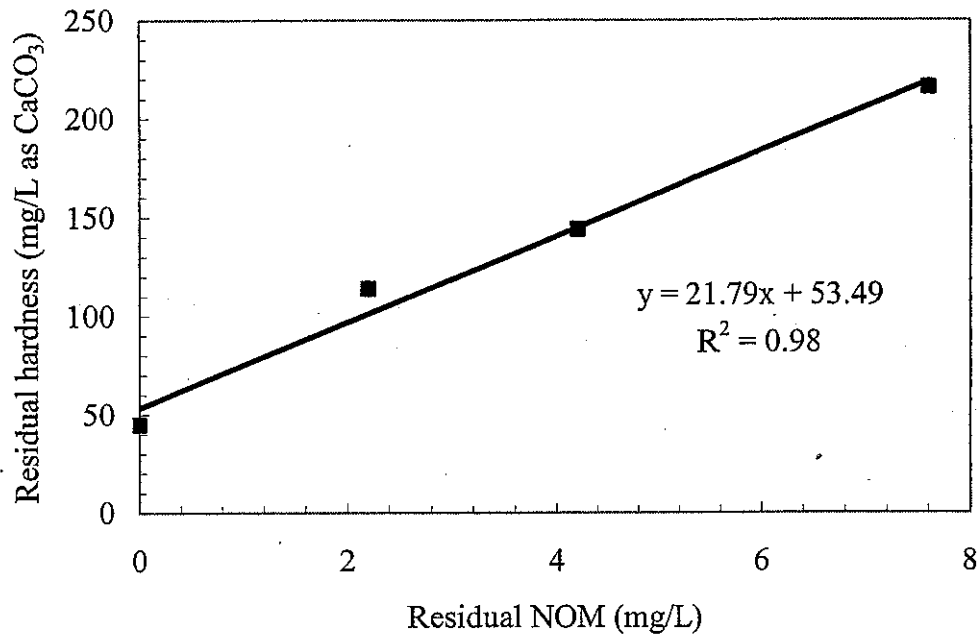


圖 6 出流水中殘餘硬度與殘餘有機物濃度的關係

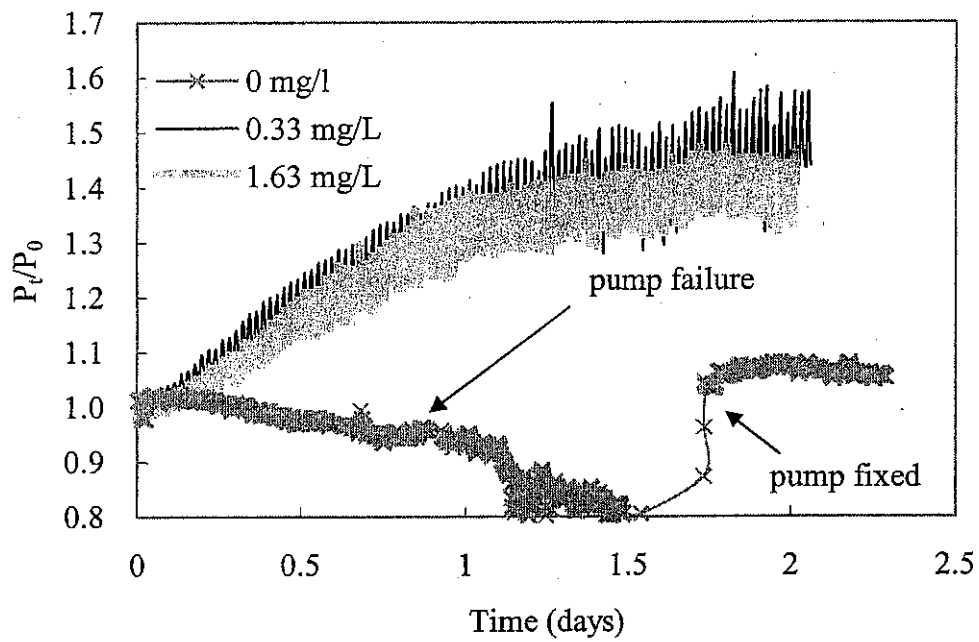


圖 7 原水中磷酸鹽濃度對於薄膜阻塞的影響

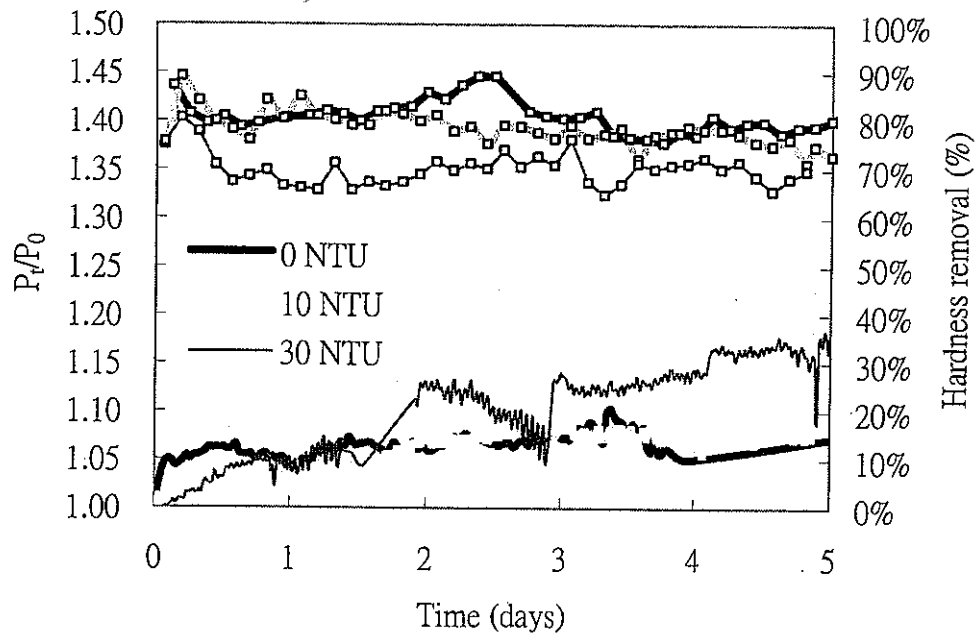


圖 8. 原水濁度對於薄膜阻塞及硬度去除的影響。有□標記的線為硬度去除效率。

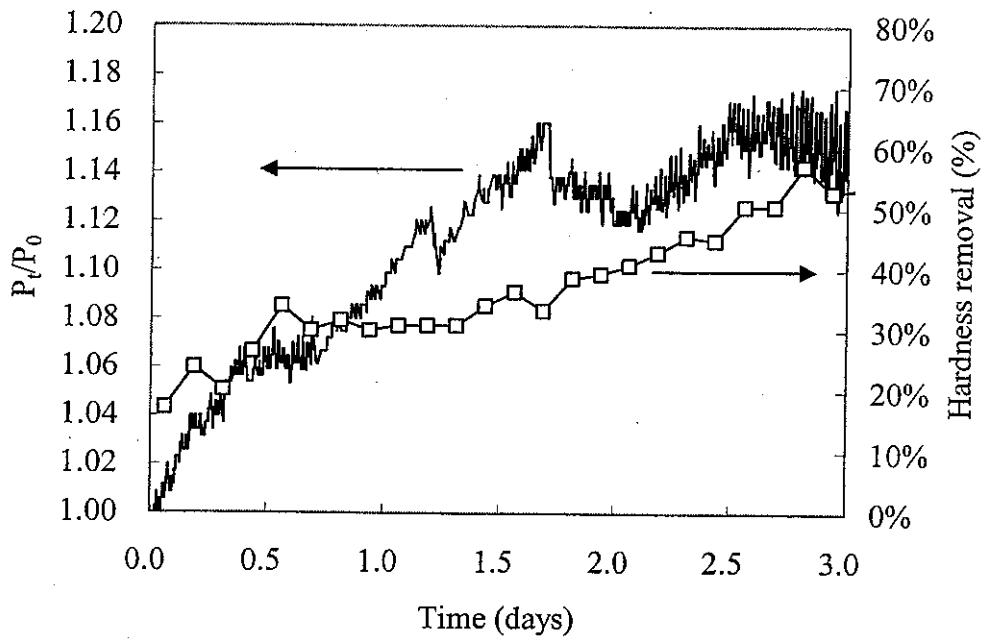


圖 9. 原水濁度對於未含 HIOP 擔體系統中薄膜阻塞及硬度去除的影響