

MF 薄膜阻塞現象之探討

王偉修* 葉宣顯**

摘要

本研究以藻酸為藻類胞外代謝物 (extracellular organic matter, EOM) 的代表, 加上鈣離子及膠體顆粒, 探討三者彼此的作用對於微過濾 (microfiltration, MF) 薄膜阻塞之影響。實驗採用 Polyvinylidene fluoride (PVDF) 材質、孔徑大小為 $0.1 \mu\text{m}$ 的 MF 薄膜。研究顯示, 藻酸在低 pH 值的情形下, 對於 MF 薄膜的阻塞有很大的影響。當水體中含有大量的鈣離子時, 鈣離子會和藻酸進行錯合的作用, 同時也會成為藻酸和薄膜之間的架橋, 進而使得阻塞的情形更為嚴重。就顆粒大小而言, 粒徑為 $0.1 \mu\text{m}$ 的顆粒最容易造成薄膜阻塞。但是, 當有鈣離子存在時, 鈣離子能使 $0.1 \mu\text{m}$ 的顆粒聚合成更大的顆粒, 反而能有效的增加清水流通量, 降低阻塞的生成。相反的, 由顆粒分佈實驗得知藻酸具有膠凝作用 (flocculation), 也能使小顆粒凝聚成大顆粒, 但是過量未解離的藻酸分子卻會阻塞薄膜的孔隙, 加速水通量之降低。當藻酸、鈣離子及顆粒同時存在時, 鈣離子會扮演重要的架橋角色; 促進顆粒吸附藻酸, 同時也增加顆粒在薄膜表面的沉積, 造成薄膜嚴重的阻塞。總之, EOM 對於 MF 薄膜的阻塞有很大的影響, 尤其是在水體中還同時存在鈣離子及其他顆粒性物質時。也因此, 建議在進行薄膜程序的前處理時, 需同時將三者的濃度減到某一程度以下, 再進入薄膜程序, 以降低薄膜在操作上可能碰到的相關問題。

關鍵詞：阻塞、藻酸、微過濾

一、前言

在高級淨水處理單元中, 薄膜程序一直是被廣泛應用的技術之一。薄膜程序在淨水處理上可用以去除懸浮微粒、有機物、無機鹽及微生物, 同時可有效控制消毒副產物及其前驅物質, 而且可取代傳統淨水程序之混凝、沉澱。此外, 在土地狹小、人口眾多的台灣, 應用薄膜程序亦有節省佔地面積、擴建容易及操控簡單等優點。

然而, 薄膜在淨水處理上, 最大的瓶頸在於阻塞 (fouling)。阻塞使得薄膜必須增加化學清洗之頻率, 不僅減少產水量, 同時會縮短薄膜之壽命、增加成本。也因此, 此項技術往往存在高成本、高耗能及回收率較傳統程序低等缺點。

南部淨水廠原水水質因長期具有優養化及硬度的特性, 造成淨水處理效能降低, 飲用水水質不佳。此外, 包含前氧化之淨水處理程序往往會造成藻類胞外代謝物大量的釋出, 降低處理的效果。

* 國立成功大學環境工程系碩士

** 國立成功大學環境工程系教授

有鑑於此, 本研究特別以藻酸為藻類胞外代謝物的代表, 藉由藻酸、鈣離子及膠體顆粒彼此的作用關係, 來探討三者對於 MF 薄膜阻塞的影響, 同時希望能降低未來在薄膜程序上, 藻類胞外代謝物可能引發的相關問題。

實驗採用 Polyvinylidene fluoride (PVDF) 材質、孔徑大小為 $0.1 \mu\text{m}$ 的 MF 薄膜。先以藻酸、腐植酸、水楊酸及粒徑為 0.8 、 0.1 及 $0.05 \mu\text{m}$ 的 latex particles 分別進行薄膜過濾, 探討單一物種對薄膜阻塞的影響。其次分別以 (1) 藻酸混合鈣離子、(2) 藻酸混合不同粒徑的顆粒及 (3) 鈣離子混合不同粒徑的顆粒, 來進行薄膜過濾試驗, 希望可以得到混合兩種物種對薄膜阻塞的影響。最後將藻酸、鈣離子及不同粒徑的顆粒三者混合, 來觀察三者同時存在對於薄膜阻塞所造成的影響。

二、實驗材料及分析方法

2.1 薄膜模組

本研究採用自行組裝之單一纖維模組 (single fiber module)。先將 PP 材質的 T 型管套入 Teflon

材質的外套管，形成一完整的管狀組合，再將一根中空纖維的 MF 薄膜(Asahi Kaisei, Japan)放入管狀組合內，最後利用環氧樹脂(epoxy)將薄膜固定在 T 型管上，如圖 1 所示，並將一端完全封閉，使清水能統一由一端收集，該 MF 薄膜的相關特性資料詳列於表 1。

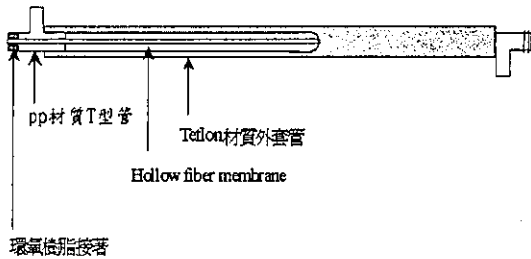


圖 1 薄膜模組簡圖

表 1 MF 薄膜規格表

項目	參數	型式或數值
薄膜	型式	中空纖維 (hollow fiber)
	材質	Polyvinylidene fluoride
	過濾方式	由外而內 (outside-in)
	薄膜長度 (cm)	12±1
尺寸	薄膜孔徑 (μm)	0.1
	薄膜內徑/外徑 (mm)	0.7/1.3
	有效表面積 (m ²)	0.26
操作條件	最大進流壓力 (kPa)	200
	最大穿透壓力 (kPa)	300
	最高溫度 (°C)	40
	pH 範圍	1~10
流量	水通量 (ml/min · cm ²)	1.59

2.2 人工原水配置及實驗流程

1. 貯備液配置：取水楊酸、腐植酸及藻酸各 2g，分別溶於 4L 的純水中，混合的水樣須以 5N HCl 及 5N NaOH 調整 pH 值，腐植酸需調整至 10 以上，藻酸則為 5 以上。再將三種水樣以 0.45μm 濾膜過濾，當成貯備液置於 4°C 冰箱保存。

2. 有機物定量：實驗前先配置不同濃度的有機物，以總有機碳分析儀量測其 NPDOC 值，製成檢量線，再對照檢量線將有機物濃度定量在 20±2ppm。

3. 顆粒定量：將顆粒粒徑分別為 0.8、0.1 及 0.05μm 的 Latex Beads 貯備液定量至 100ml 保存在室溫下，濃度為 1000ppm，每次實驗取 20ml 定量至 2L。針對顆粒的去除率計算，粒徑為 0.8μm 的顆粒，以濁度計量測濃度製作檢量線，而粒徑為 0.05μm 的顆粒，由 595nm 吸光值與濃度之檢量線定量，再分別計算去除率。至於粒徑為 0.1μm 的顆粒因為沒有適當的量測方式，故沒有計算去除效果。

4. 鈣離子定量：鈣離子以 CaCl₂ · 2H₂O 配置需要的鈣離子濃度，定量至 2L。游離的鈣離子濃度以鈣電極 (Cole-Parmer) 量測其電位值，再對照事先以鈣電極量測標準品濃度製成的檢量線，換算出濃度。

5. 水樣調整：每次進流的水樣總體積為 2L，以 5N HCl 及 5N NaOH 調整 pH 值為 3.0、7.0 及 10.0。再以 KCl 調整其背景鹽濃度為 0.015M。

6. 操作參數：每次實驗固定進流壓力為 1.5 Kg/cm²，出流壓力為 1.4 Kg/cm²，進流水流通量為 1.59 ml/min · cm²，溫度為 23.5±1°C。有機務濃度為 20mg/l，顆粒濃度為 10mg/l，鈣離子濃度則為 0.02M，背景鹽為 0.015MKCl。實驗前先以清水依照上述參數進行薄膜清洗及壓密的工作。

三、結果與討論

3.1 不同有機物對薄膜阻塞的影響

首先進行腐植酸、藻酸及水楊酸對於薄膜阻塞的影響。由圖 2 的結果可以得知，腐植酸會造成薄膜的阻塞而使清水流通量降低，同時會隨著 pH 值的增加而有逐漸減緩的趨勢。在藻酸方面，圖 3 的結果顯示，藻酸在 pH 3 的流通量降低情形比 pH 7 及 pH 10 要來的嚴重。圖 4 則顯示以水楊酸為進流水的清水流通量並沒有明顯降低的情形，同時也不受 pH 值的影響。因此，可以進一步印證水楊酸的結構並不會造成 MF 薄膜的阻塞。

以腐植酸而言，粉狀的腐植酸要完全溶解，pH 值必須要調整在 10 以上。因此，在 pH 值小於 10 的情形下，仍有許多非溶解態之腐植酸存在，而實驗的水樣配製，是先將配好的水樣先經 0.45μm 的濾膜過濾，再進入到平均孔徑為 0.1μm 的 MF 薄膜進行過濾，許多介於 0.1~0.45μm 的

腐植酸分子，便會造成薄膜的阻塞。再加上腐植酸和 PVDF 薄膜有吸附的現象產生，所以使得薄膜阻塞的情形更為嚴重，尤其是在低 pH 值的時候。

在藻酸方面，藻酸造成薄膜阻塞的原因主要也是藻酸分子阻塞膜孔隙所造成的，因為在低 pH 值的情形下，藻酸同樣會以未溶解的型態存在，所以造成阻塞原因和腐植酸類似。至於藻酸的清水流量降低的情形比腐植酸還要來的小，而且在 pH 3 時，藻酸達到阻塞穩定的時間比腐植酸更長，這之間的差異可能是因為腐植酸比藻酸更容易吸附於薄膜所造成的。

由 pH 值來觀察，腐植酸在低 pH 值下會因為再聚合 (re-aggregation) 的作用而使得分子量變大 (Yuan and Zydny, 1999)，加上高 pH 值的電性斥力的作用，使得在高 pH 值下，阻塞的情形較不嚴重。至於 pH7 及 pH10 時，藻酸阻塞的情形比腐植酸還低，可能原因在於藻酸分子略小於腐植酸，而且解離常數較小使得排斥力的作用提早發生，加上腐植酸對於薄膜的吸附性較大，因此造成兩種有機物的阻塞情形不同。

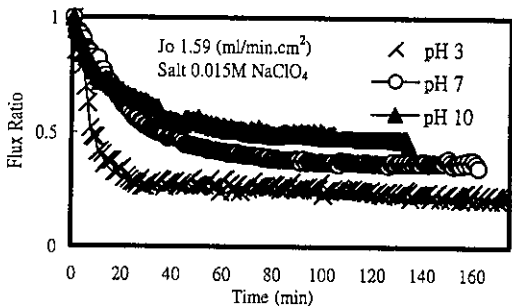


圖 2 腐植酸對薄膜阻塞的影響

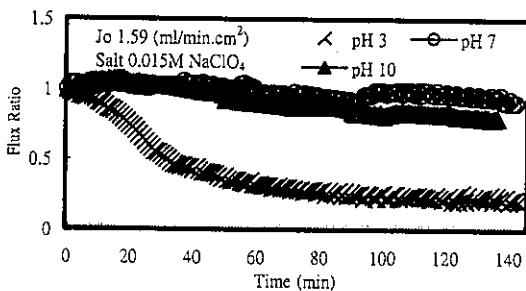


圖 3 藻酸對薄膜阻塞的影響

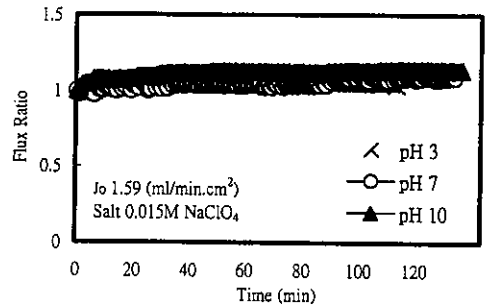


圖 4 水楊酸對薄膜阻塞的影響

3.2 不同顆粒大小對薄膜阻塞的影響

由圖 5 的結果得知，以粒徑為 $0.8\mu\text{m}$ 的顆粒進入 MF 薄膜進行過濾試驗，並不會因薄膜孔隙的阻塞，而使得清水流通量降低。根據實驗的結果顯示，顆粒的界達電位在 pH 3 時為負值，而薄膜的界達電位在 pH 3 時為正值，可見兩者的電性相吸現象並不會造成薄膜的阻塞。反觀圖 6 的結果，粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 的顆粒則使得薄膜清水流通量大幅地降低，而且無論 pH 值的高低皆造成相同的影響。再觀察圖 7，發現粒徑為 $0.05\mu\text{m}$ 的顆粒，清水流通量降低的情形比 $0.1\mu\text{m}$ 的顆粒還要緩和許多。同時可以發現，對於粒徑較小的顆粒，pH 值不同所引起顆粒與薄膜表面電性中和之作用確實是存在的。Schäfer (2000) 曾提到，粒徑越接近薄膜孔徑大小的顆粒越會造成薄膜的阻塞

3-3 藻酸的膠凝現象

表 2 為雷射繞射粒徑分佈儀 (Zetasizer 1000, Malvern, U.K.) 所量測的顆粒粒徑分佈情形，在加入 0.015M KCl 當背景鹽，並調整其 pH 值為 3 及 10 後，量測顆粒的粒徑分佈情形。發現單一顆粒粒徑量測的結果和實際值都

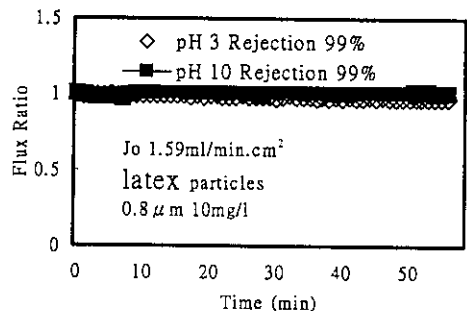


圖 5 顆粒粒徑 $0.8\mu\text{m}$ 對薄膜阻塞的影響

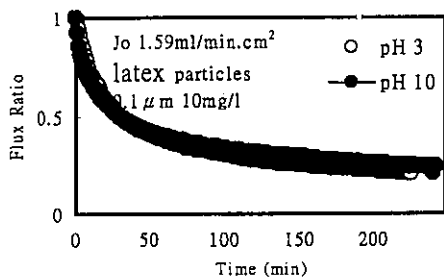


圖 6 顆粒粒徑 0.1 μ m 對薄膜阻塞的影響

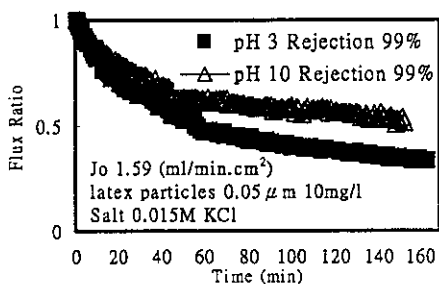


圖 7 顆粒粒徑 0.05 μ m 對薄膜阻塞的影響

的顆粒，經由鈣離子的錯合之後，阻塞現象大幅減少。可能的原因在於鈣離子會進行架橋作用使顆粒變大，而不會再使顆粒直接阻塞膜孔，顆粒變大亦會使沉積在薄膜表面泥餅之孔隙變大，也有助於清水流通量的增加。至於粒徑為 0.05 μ m 的顆粒，也是因為鈣離子的架橋作用而造成膠體顆粒變大，而使得顆粒阻塞在膜孔的機會減少，進而使得清水流通量的降低情形減緩。另外，pH 值的不同對於薄膜的阻塞並沒有太大的影響，無論 pH 為何，流通量降低的趨勢是一致的，也就是說，鈣離子的存在抑制了 pH 值之影響。

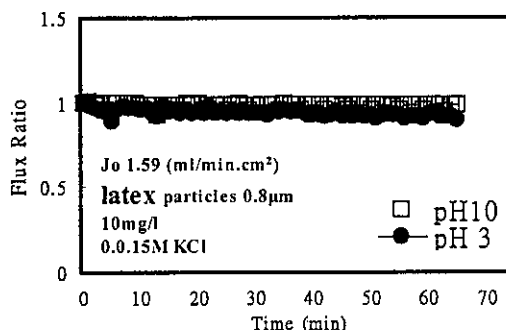


圖 8 顆粒粒徑為 0.8 μ m 混合鈣離子對薄膜阻塞的影響

很接近，除了在 pH3 對 0.08 μ m 的顆粒量測結果差異較大之外。另外，在加入 20ppm 的藻酸之後，量測其粒徑變化情形，發現顆粒粒徑皆變大，因此可以進一步證明藻酸的確具有微膠凝特性。

表 2 Latex particles 及藻酸混合後顆粒粒徑變化情形

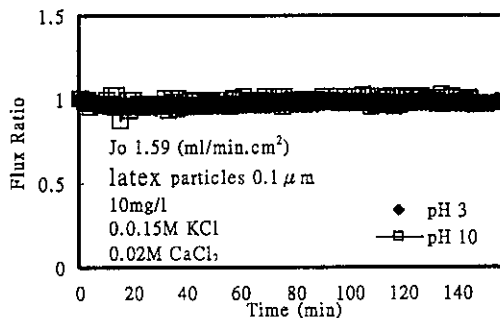


圖 9 顆粒粒徑為 0.1 μ m 混合鈣離子對薄膜阻塞的影響

項目	90%的顆粒平均粒徑 (nm)	
	pH3	pH10
0.05 μ m	64.7	68
0.1 μ m	92.4	99.2
0.8 μ m	1021.8	770.8
0.05 μ m + 藻酸	146.3	75.9
0.1 μ m + 藻酸	190.6	197.8
0.8 μ m + 藻酸	1184.1	987.8

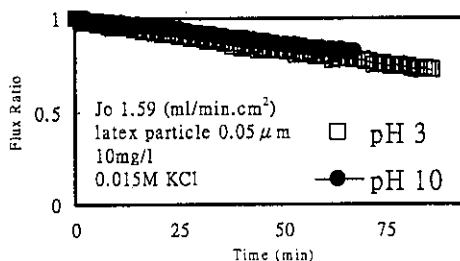


圖 10 顆粒粒徑為 0.05 μ m 混合鈣離子對薄膜阻塞的影響

3.4 Latex particles 及鈣離子對薄膜阻塞的影響

Latex particles 與鈣離子混合之後，表面帶電性會偏向正值。由圖 8、圖 9 及圖 10 的結果顯示，粒徑為 0.8 μ m 的顆粒與鈣離子混合之後，對於薄膜的阻塞並沒有太大的影響。反而粒徑為 0.1 μ m

3.5 Latex particles 及藻酸對薄膜阻塞的影響

圖 11、12 及 13 指出，當藻酸分別跟三種粒徑的顆粒混合之後，在 pH 3 均會造成嚴重的阻塞，清水通量會降低 90% 以上。推估可能的原因是因為在低 pH 值，過量的未解離藻酸分子正好填補沉積在薄膜上的膠體顆粒間的孔隙，進而造成薄膜嚴重的阻塞。藻酸的膠凝作用會使得顆粒的帶電性更負，因此，在低 pH 值的情形下，薄膜的帶電性為正，便可能會因為電性引力而使得膠體顆粒不會被水力作用帶走，反而會累積在薄膜表面造成嚴重的阻塞。反觀，在高 pH 值的情形下，可能是因為電性斥力加上藻酸解離量較多的關係，所以阻塞的情形比較緩和，但是顆粒的粒徑會成為決定阻塞的因素。

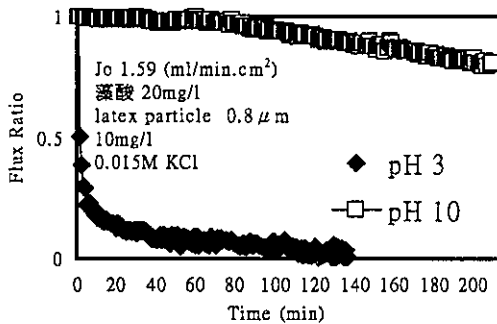


圖 11 粒徑為 0.8 μm 混合藻酸對薄膜的影響

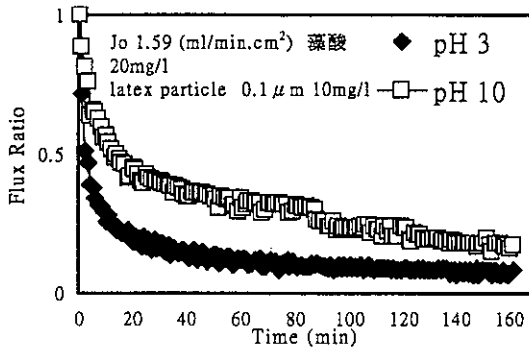


圖 12 粒徑為 0.1 μm 混合藻酸對薄膜的影響

3.6 藻酸及鈣離子對薄膜阻塞的影響

圖 3 為藻酸過膜實驗，結果顯示藻酸在低 pH 值有明顯的阻塞情形，而高 pH 值則因為藻酸解離及電性排斥的關係，使得阻塞的情形較不明顯。但是由圖 14 的結果顯示，藻酸在和足量的鈣離子反應之後，對於薄膜阻塞的影響有明顯的增加，尤其是在高 pH 值的情況下。至於在低 pH 值

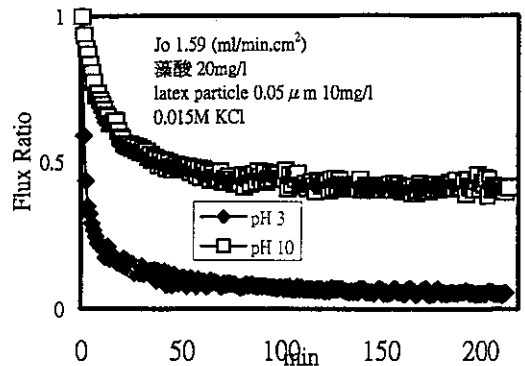


圖 13 粒徑為 0.05 μm 混合藻酸對薄膜的影響

時，加鈣與否對薄膜阻塞的影響差異不大。可能原因在於藻酸經由與鈣離子之錯合作用，可形成較大的分子，尤其是高 pH 值的情形下，藻酸會因為解離而使得帶電性和薄膜一樣均帶有負電性，因此鈣離子可能會扮演薄膜和藻酸的架橋，而使得藻酸吸附在薄膜表面造成阻塞。

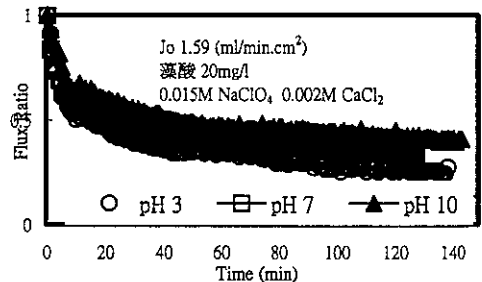


圖 14 鈣離子混合藻酸對薄膜的影響

3.7 Latex particles、鈣離子及藻酸三者混合對薄膜阻塞的影響

圖 15、16 及 17 為分別將三種不同粒徑的 latex particles 加入 0.02M 的鈣離子及藻酸，以探討三者對薄膜阻塞的影響。結果顯示，無論粒徑及 pH 值為何，混合的水樣皆會造成薄膜嚴重的阻塞，而且清水流通量降低的程度均很類似。由界遠電位的結果可以看出，將藻酸、鈣離子及顆粒混合之後，顆粒的帶電性皆非常接近。在此情形下，鈣離子可能會先當成藻酸和顆粒的架橋，剩餘過量的鈣離子再當做顆粒表面的藻酸和薄膜之間的架橋。因此，相似的顆粒帶電性，使得顆粒大粒徑 pH 值對薄膜阻塞的影響性降低。

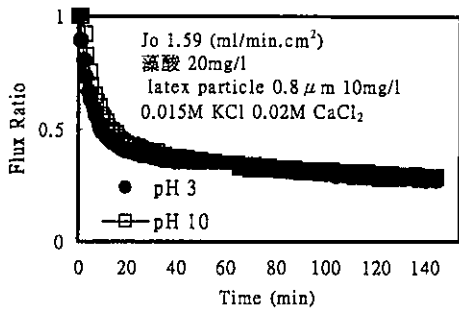


圖 15 0.08 μm 顆粒混合鈣離子及藻酸對薄膜的影響

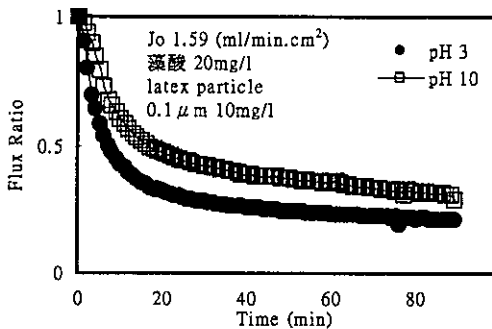


圖 16 0.1 μm 顆粒混合鈣離子及藻酸對薄膜的影響

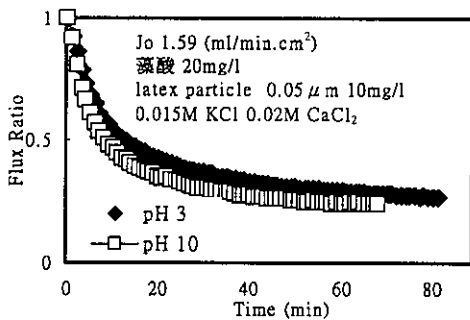


圖 17 0.05 μm 顆粒混合鈣離子及藻酸對薄膜的影響

五、結論與建議

1. 針對不同有機物的 MF 過濾實驗結果，顯示單獨有機物存在時，腐質酸對於薄膜阻塞的程度會比藻酸大。但是在有鈣離子的情形下，藻酸的影響並不會比腐質酸低，阻塞的程度會隨著鈣離子濃度的增加而增加。

2. 由界達電位及粒徑分佈的改變，可以驗證藻酸對於膠體顆粒有膠凝的作用。但是，膠凝的作用反而增加薄膜阻塞的機會，使流通量

大幅降低。

3. 均一的顆粒會隨著粒徑越接近孔徑的大小，而造成嚴重的阻塞。但是，在有鈣離子存在時，鈣離子會行架橋的作用使顆粒變大，減低薄膜的阻塞。

4. 當膠體顆粒、藻酸及鈣離子同時存在水中時，鈣離子會扮演架橋的角色連接藻酸和顆粒。而過量的鈣離子會再行架橋作用，將膠凝的顆粒連接在薄膜表面，造成薄膜阻塞。

5. 因為藻酸的結構為一連串的單體聚合而成，使得藻酸具有類似 polymer 的助凝作用，也因此在淨水處理使用 polymer 之後，殘留的 polymer 亦可能會造成類似藻酸的阻塞作用。

6. 由實驗的結果顯示，藻酸、鈣離子及膠體顆粒會互相影響薄膜的阻塞，只將單一物種去除對降低薄膜阻塞並沒有太大的幫助。建議在進入薄膜進水程序之前，需同時將三者的濃度降到某一程度以下，才有助於防止阻塞的生成。

六、參考文獻

- Schäfer, A. I., Schwicker, U., Fischer, M. M., Fane, A. G. and Waite, T. D. (2000) "Microfiltration of Colloids and Natural Organic Matter" *J. Membrane Sci.* Vol. 171, pp.1-12.
- Yuan W. and Zydney A.L. (1999) "Effects of Solution Environment on Humic Acid Fouling during Microfiltration", *Desalination* Vol.122, pp. 63-76.