



## 逢甲大學學生報告 ePaper

報告題名：薄膜分離技術應用於水處理之案例探討

作者：徐嘉婉

系級：環碩二

學號：M9512338

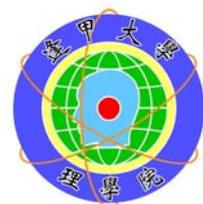
指導老師：吳志超 教授

開課老師：江康鈺 教授

課程名稱：固體廢棄物處理與設計

開課系所：環碩一

開課學年：九十六學年度第一學期



## 中文摘要

人類飲用的水體不斷遭受各類複雜污染物的侵襲，且又因目前世界上的淨水品質提升，傳統的淨水處理單元越來越受挑戰。而薄膜程序因其具有節省能源、操作簡便、維護方便且能有效提昇水質、節省空間、節省化學藥劑及減少污泥產生等優點，被廣泛應用於淨水及廢污水的處理上。

薄膜分離技術是利用不同成分透膜速率上的差異來達到分離的效果，因此膜必須有選擇性。原水中有許多大小不同的污染物，可選擇不同的膜分離程序來加以去除。一般而言，要去除水中的細菌或懸浮粒子時，可以採用微過濾；若要去除病毒、蛋白質等膠體粒子，或是染料、高分子等有機物，則常採用超過濾；要去除所有的離子時，需用逆滲透；但若只需去除二價以上的離子或分子量數百的分子，則可採用奈米過濾。

本文列舉薄膜程序應用於飲用水處理之實例：中國哈爾濱飲用水處理、挪威地表水作為飲用水處理、法國 Douchy 超過濾處理廠、台灣拷潭淨水處理廠，加以敘述說明其各處理方式。

採用薄膜程序進行水處理過程中，一旦產生薄膜阻塞而未適時處理，將會造成產水量降低、出水水質變差且縮短薄膜使用壽命等問題，導致操作成本增加。因此掌握薄膜阻塞形成原因及研擬有效防止對策，為一值得探討、重視的課題。

關鍵字：水處理、薄膜分離程序、薄膜阻塞

## 目 錄

一、前言.....	3
二、薄膜分離技術概論.....	4
三、薄膜分離應用實例.....	8
四、薄膜單元關鍵操作問題.....	12
五、結論.....	14
六、參考文獻.....	15

## 圖 目 錄

圖 1 薄膜孔徑對物質之分離範圍.....	5
圖 2 法國 Douchy 薄膜生物脫氮技術原理.....	10
圖 3 拷潭淨水廠 UF/LPRO 自來水處理過濾系統.....	11

## 表 目 錄

表 1 各式膜組之特性比較.....	6
表 2 Binxian Reservoir 原水、超濾及混凝/超濾水質.....	8

## 一、前言

傳統的淨水程序，原水進入淨水場後經過混凝、膠凝、沈澱、過濾等淨水程序去除水中物理及化學性污染物，而後再以消毒去除水中之病菌。傳統淨水程序中快濾單元為最基本也是最重要的把關程序，但因目前世界上的淨水品質提升，傳統的淨水處理單元越來越受挑戰。

近年來，薄膜程序因其具有節省能源、操作簡便、維護方便且能有效提昇水質、節省空間、節省化學藥劑及減少污泥產生等優點，廣泛應用於淨水及廢污水的處理上，市場規模也越來越大，目前全球每年已有近百億美元的市場（Sutherland,2000）。

早期由於膜的價格較昂貴，大多用於製造高附加價值產品的產業上，但近年來，由於製膜技術的發展，膜的價格大幅降低，再加上廢水回收再利用也成為解決水資源缺乏的主要策略，民生用水的製備及廢水處理，已成為分離膜最主要的應用領域（Caetano,1995）。

本文將對膜分離程序進行簡介，再列舉一些實例來說明膜分離技術在水處理上的應用，最後簡單討論膜分離程序在水處理應用上的瓶頸及解決之道。

## 二、薄膜分離技術概論

薄膜分離程序可以從操作的原理及分離的物種做分類。分離的準則在於混合物中其中一種成分與膜材間藉由物理或是化學特性透過膜材，達到單一物種濃度的提升。因此針對不同的進料有不同的分離程序，而物質進行分離時，需根據待分離物的分子大小、蒸氣壓、親和性、電性、密度、化學性質等分子特性做分離系統的選擇。

薄膜分離技術是利用不同成份透過薄膜速率上的差異來進行分離，而薄膜分離程序依驅動力的不同，大致可分為以下四大類：

1. 壓力差：

逆滲透 (RO)、奈濾 (NF)、超過濾 (UF) 及微過濾 (MF)。

2. 濃度差：

透析 (Dialysis)、氣體分離 (Gas Separation) 及滲透蒸發 (Pervaporation, PV)。

3. 電位差：

電透析 (Electrodialysis, ED)。

4. 溫度差：

薄膜蒸餾 (Membrane Distillation, MD)。

一般用於水及廢水處理上之薄膜孔徑大約介於 0.0001-2  $\mu\text{m}$ ，薄膜的種類又可依孔徑大小不同分為微過濾 (Microfiltration, MF) 孔徑大約在 0.1 ~ 0.2  $\mu\text{m}$ ，最大可到 10 $\mu\text{m}$ 、超過濾 (Ultrafiltration, UF) 的孔徑大約在 0.01 ~ 0.1  $\mu\text{m}$ ，最小可到 0.005 $\mu\text{m}$ ，UF 因可去除較大之有機污染物，在實務上也有用分離分子量 (MWCO, Molecular Weight Cut Off) 來表示其去除能力，約 10 萬 ~ 50 萬 Daltons、奈米過濾 (Nanofiltration, NF) 處理 0.1~1 nm 的物質、逆滲透 (Reverse Osmosis, RO) 處理 1 nm 以下的物質。因 MF 及 UF 孔徑較大，能截留分子量較大之物質，主要是去除顆粒污染物、懸浮固體、細菌及病毒等，UF 更能將大部

分的濁度物質加以去除(Laine and Anselme, 1995)，可取代傳統的砂濾程序，故多使用於工業廢水處理及二級處理水之回收再利用。而 NF 及 RO 由於孔徑小，能去除大部分的溶解性鹽類及金屬離子，然而所需成本較高，主要是用於海水淡化及家庭用淨水器較多。圖 1 為不同薄膜孔徑對不同物質之分離範圍。

物質種類及其粒徑大小( $\mu\text{m}$ )	離子	分子	巨分子	微粒子	巨粒子		
	0.001	0.01	0.1	1	10	100	1000
水體中污染物分佈範圍	水中溶解鹽	病毒		細菌			
	金屬離子	腐植酸		藻類			
			黏土	淤泥			砂粒
分離程序	RO	NF	UF	MF	傳統過濾		

圖 1 薄膜孔徑對物質之分離範圍(Munir, 1998)

薄膜可分為親水性 (hydrophilic) 與疏水性 (hydrophobic)，因應飼水性質不同而選擇適當之薄膜，薄膜材質的選擇為一重要關鍵，不同材質特性會造成不同的過濾效果，而影響薄膜操作效率。薄膜常見材質有纖維二醋酸酯(cellulose acetate, CA)、聚醯胺(polyamide, PA)、聚磺(polysulfone, PS)、過氧乙醯硝酸(PAN)、聚丙烯 (PP)、薄層複合膜(thin-film composite, TFC)及聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)等。薄膜通常有三種形式：

1. 對稱膜：由單一材料構成。
2. 複合膜：利用不同種材料組合而成。
3. 非對稱膜：由單一或不同種材料構成。

對稱膜在橫斷面 (cross-section) 其密度或孔洞的構造是一致的，而非對稱

膜其交叉區域的材料密度會改變。非對稱膜又分為表面的 (skinned) 和分級的 (graded density)，表面非對稱膜在過濾層 (dense filtration layer) 和支撐組織 (support structure) 之間可能有明顯的過渡區；分級非對稱膜從飼水端到過濾端，膜的孔洞構造稠密度逐漸減小。

一般常見薄膜模組可分為平板式(plate)、螺捲式(spiral)、管狀式(tubular)及中空纖維式(hollow fibre)(Berthold et al., 1999)。多種膜組中，膜組的選擇應考慮膜過濾操作目的、進料液的特性（如：進料液的濃度、溶液之物性與化性、粒子或溶質的特性與大分佈）、所需薄膜之材質與可取得之型態、操作條件（如：操作溫度、壓力、進料流速...等）及是否須經常清洗、操作現場可用人力與空間大小。表1列舉了常見之數種膜組的特性，比較其裝填密度(packing density)、投資成本(investment)、堵塞程度(fouling tendency)、清洗難易(cleaning)及薄膜是否可更換(membrane replacement)等。

表1 各式膜組之特性比較

	管式 膜組	板框式 模組	螺捲式 膜組	毛細管式 膜組	中空纖維 膜組
填裝密度 ( $m^2/m^3$ )	< 300	100~400	300~1,000	600~1,200	30,000
投資成本	高	----->			低
堵塞程度	低	----->			高
清洗成效	好	----->			差
單一薄膜替換	不一定	可以	不行	不行	不行

資料來源：膜過濾模組之簡介及其設計（童國倫、李雨霖、呂明洋、賴君義）

由表1得知，中空纖維膜組之裝填密度最高，因管徑小，可以裝填較多的中空纖維膜，因此造成它堵塞機率最高、清洗不易，加上中空纖維膜是封裝成一大束，所以只要其中有一支破損，就得全部更新，無法以單支中空纖維膜更換。最重要是使用中空纖維膜組時，通常都要加上前處理系統，因此整個投資成本便提高，但若以單位體積所提供之過濾面積來算，其投資成本是所有膜組中最低的。管式膜組剛好與中空纖維膜組相反，由於管徑大，雖然過濾面積不大，但是堵塞機率亦不大，清洗效果極佳，而且不用經過前處理，所以整體投資成本低，但以裝填密度來評估，其投資成本反而最高。除此之外，有些管式膜是藉由單一支撐管加上薄膜所構成，所以如有薄膜壞損，可以單獨替換。各種膜組都有其優缺點，若能依膜過濾操作種類與條件適當的選擇，方能獲致最佳的效果。



### 三、薄膜分離應用實例

薄膜程序之實廠應用，以逆滲透用於脫鹽及製造超純水之案例最多，且已有多年歷史。薄膜技術廣泛應用於污水與工業廢水處理，近年來開始應用於飲用水處理。目前大部分應用型式均仍處於實驗室或模型廠研究階段，少數則進入實場階段，但薄膜技術近年來發展快速，未來應具相當大之潛力。列舉薄膜應用於飲用水處理之實例如下：

#### 1. 中國哈爾濱飲用水處理

中國哈爾濱工業大學的研究中，曾以 Binxian Reservoir 為原水，利用 polyacrylonitrile (PAN) 超過濾中空纖維膜直接過濾或結合前處理（混凝）來進行處理，比較其二者對於飲用水處理的狀況，原水與滲透液水質之比較如表 2 所示。由水質參數得知 UF 可有效降地濁度、COD 和 TOC，亦可去除大部分之 Al、Fe 和 Mg，甚至可完全去除大腸菌。在中國，其地表水具有高濁度特性且其性質相當多變，應考慮在 UF 前先進行混凝，混凝程序不僅可提高滲透液通量而且亦可延遲滲透液流量的降低 (Shengji et al.,2004)。

表 2 Binxian Reservoir 原水、超濾及混凝/超濾水質 (Shengji et al.,2004)

Parameter	Raw water	Direct UF	Coagulation/UF
Turbidity, NTU	23	0.1	0.1
COD, mg/l	5.3	4.4	3.7
TOC, mg/l	5.7	4.3	3.3
Conductivity, $\mu$ s	254	248	265
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/l	1.01	1.01	0.90
Al, mg/l	0.69	<0.002	0.029
K, mg/l	3.894	3.633	3.635
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , mg/l	0.04	0.02	0.02
Fe, mg/l	0.415	<0.002	<0.002
Mg, mg/l	0.019	0.002	0.003
Ca, mg/l	30.69	29.45	35.76
Total coliform, c/ml	160	0	0

## 2. 挪威地表水作為飲用水處理

常見飲用水之設備通常設計以混凝和直接過濾或奈濾程序為基礎 (Odegaard et al., 1999)。因挪威約有 90% 的供水是來自於地表水 (通常來自湖泊)，其濁度、鹼度和硬度皆不高，但其因含有天然有機物而導致高色度的問題 (Leiknes et al., 2005)。挪威科學與技術大學學者曾利用板框 (plate-and-frame) 沈浸式金屬微過濾模組結合混凝處理飲用水。利用混凝/MF 金屬模組處理含有色度 50 mg Pt/l 的原水，大約可去除高於 95% 的色度，而在成本分析方面，Leiknes et al. 提及無機膜通常比聚合膜昂貴且經濟效益視系統的績效而定。

## 3. 法國 Douchy 超過濾處理廠

在 1989 年，法國 Douchy 建立 UF 過濾處理廠，以去除原水濁度並達到消毒的目的，處理流程包含兩套 UF 設備，共可提供 1200m<sup>3</sup>/day 之處理水。1992 年發現原水中含有較高濃度之硝酸鹽 (10-25 mgNO<sub>3</sub>-N/L) 及微量殺蟲劑化合物 (Atrazine、de-ethylatrazine、simazine 及尿素衍生物)，經模型試驗建立最適化生物與過濾效能後，將其中一套 UF 系統改建為薄膜生物處理流程，其處理量為 400m<sup>3</sup>/day。本案例所應用之程序由法國 Lyonnaise des Eaux 集團發展，使用有機中空纖維 UF 薄膜 (由法國 Aquasource 製造) 以同時進行原水生物脫氮、殺蟲劑去除與濁度去除 (Chang et al., 1993; Urbain et al., 1996)，其原理如圖 2 所示。脫氮反應在一完全混合生物反應槽中進行，槽中亦加入粉末活性碳 (PAC) 以吸附原水中微量殺蟲劑成分與部分有機物，混合液經由 UF 薄膜過濾而得處理水，滯留液則回流至反應槽。

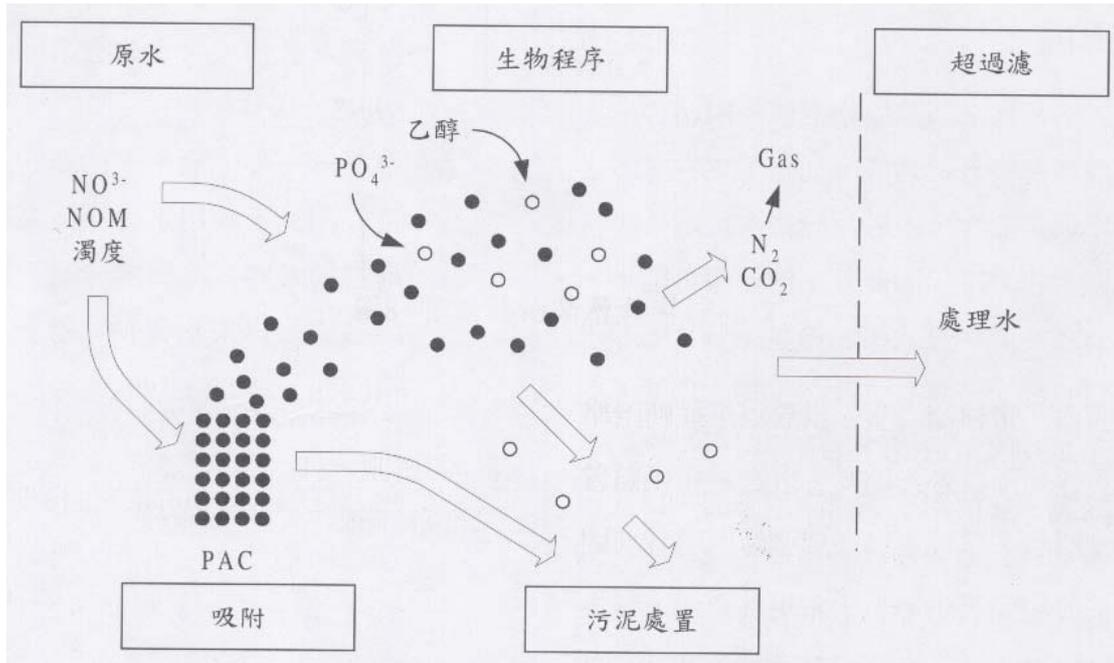


圖 2 法國 Douchy 薄膜生物脫氮技術原理 (張氏等人, 2001)

模型試驗與實廠操作結果歸納如下：

1. 在總懸浮固體 (TSS) 1g/L (其中PAC添加量達 0.5g/L, 亦即佔 50%之TSS) 下, 以溫和的壓力差與橫流速率 (crossflow velocity) 操作, 通量可穩定維持在 60-70L/h-m<sup>2</sup>, 此狀況至少可維持兩個月, 而薄膜不需進行化學清洗。
2. 以自動控制調節乙醇添加量, 可有效進行脫氮反應, 操作過程中無亞硝酸氮產生, 即使在進行薄膜反沖洗與加氯清洗期間亦是如此。
3. 處理水有機碳濃度低、生物穩定性佳且無異味, 與僅使用 UF 處理比較, 三鹵甲烷 (THMFP) 並無明顯不同。此結果顯示結合生物脫氮與 UF 及 PAC 處理原水, 處理水可有效脫氮與去除殺蟲劑化合物, 並且達到消毒效果。

#### 4. 台灣拷潭淨水處理廠

台灣自來水公司第七區管理處拷潭淨水廠目前被譽為是世界最大雙膜法淨水廠，其採用「超濾膜、低壓逆滲透膜（UF/LPRO）薄膜淨水技術」，拷潭自來水處理廠使用高屏溪大樹攔河堰原水，其原水濁度 1500NTU 以下可正常運作。UF/LPRO 模組中的超濾膜是中空纖維膜，可處理含懸浮固體及溶解鹽濃度較低的廢水；LPRO 硬水軟化膜，可減少水中加氯消毒副產物的產生。經超濾膜、低壓逆滲透膜（UF/LPRO）薄膜過濾處理之自來水，除水質及口感好之外，硬度也從 300ppm 大幅降到 150ppm，自來水品質大幅升高，改善了「水質差，高雄居民買水喝」的情形。



（照片來源：中央通訊社記者陳守國，2007）

圖 3 拷潭淨水廠 UF/LPRO 自來水處理過濾系統

拷潭、澄清湖和翁公園這 3 座淨水處理廠，設備升級，號稱是全國唯一不用氯消毒的自來水。淨水設施的提升，改善民生用水後，節省不少處理經費，相較未增設淨水設備前後的加氯量，增設淨水設備後大約降低 35.7% 的加氯量。

拷潭淨水廠採用「超濾膜、低壓逆滲透膜（UF/LPRO）薄膜」，其總工程費高達新台幣九億多元，每天設計出水量二十二萬五千噸，最大出水量二十七萬噸。於 2007 年 6 月 1 日完成後試運轉，9 月 18 日交由承包興建單位金棠科技公司營運管理十五年。

#### 四、薄膜單元操作關鍵問題

利用薄膜分離系統進行水質處理，具有處理效率高、降低化學藥劑量、設備佔地面積小、無化學污泥、可全自動操作等優點，但因成本過高，在實際應用上仍受許多限制。早期由於膜的價格昂貴，以膜薄分離系統進行處理，其成本很高。近年來，由於薄膜科技大幅進展，使薄膜處理成本逐漸降低。理論上只要膜壽命（操作年限）夠長，不需經常更換，成本應不至於過高。然而在實際操作應用上，卻常因膜壽命短，需常更換，而造成操作上之不方便且不符合經濟效益。

採用薄膜程序進行水處理過程中，一旦產生薄膜阻塞而未適時處理，將會造成產水量降低、出水水質變差且縮短薄膜使用壽命等問題，導致操作成本增加。因此掌握薄膜阻塞形成原因及研擬有效防止對策，為一值得探討、重視的課題。

在薄膜程序操作上，導致膜壽命縮短的原因有二，一是由於原水中常含有會造成膜材劣化的有機溶劑或是 pH 值過高或過低，超過膜材適用的範圍，這部份的問題可透過慎選膜材及開發抗化性更佳的膜材來解決；另一個原因則是因原水中的成分十分複雜，常會吸附於膜面上或膜孔中，造成膜孔的阻塞的原因包括低溶解度鹽類結垢、金屬氧化物沈澱阻塞、膠體顆粒阻塞、有機物附著阻塞、生物膜阻塞等因素（李氏等人，1996；Schippers,2002）。

薄膜阻塞會影響產水流量及其使用壽命，欲改善薄膜阻塞的問題則可分為進行薄膜前處理、薄膜材質改良、模組設備與操作最佳化、薄膜清洗四種途徑來防垢（Wakemam,2002），其中前三類為預防性措施，當薄膜處理過程中面臨阻塞跡象，則再採用清洗薄膜除垢方式。開發具有更佳抗化性及抗垢性的薄膜，來提升膜的壽命，是製膜廠商研發的方向，而設計出適當的膜組及系統則是薄膜系統供應商努力的方向。但膜的使用者也必需了解如何選擇適當的膜材及合用的膜組，以及如何使用適當的前處理來延長膜的壽命。

在選擇薄膜時，需先對原水成分進行了解，尤其是與材料選擇相關的資料，如 pH 值，親疏水性，是否含有機溶劑或特殊成分（與膜材的化學穩定性有關），

是否有特殊官能基（可能與膜材有特殊的吸附現象），以及與膜孔大小選擇有關的資料，如粒子（溶質）的粒徑（或分子量），粒子的濃度及帶電性等。同時也要確認進行水處理時，所使用的壓力及溫度範圍。依據操作時的溫度、壓力，配合原水的 pH 值、化學成分等條件，來選擇合用的膜材，再由原水中粒子的粒徑及特性來選擇適當的薄膜孔徑。

在選擇膜組時，則必需將所處理的原水是否容易阻塞流道列入考量（Franken,1997），當有懸浮粒子會阻塞流道時，中空纖維式的膜組並不適宜，可能要採用螺捲式(spiral wound)或板框式的膜組。若原水中粒子濃度很高時，可能要採用特殊設計的膜組，如轉盤式膜組，此種膜組可直接浸入原水中，透過液被抽吸入中空轉軸內，可利用轉盤旋轉所產生的流場，來減少粒子堆積於膜面上而造成阻塞，轉盤式膜組對於處理高濃度、高黏度的原水有很好的效果。

列舉一自來水水源造成薄膜阻塞之除垢案例如下：

本案例係以澄清湖水源作為薄膜阻塞之除垢技術研究的進流原水（林氏等人，2003），由於澄清湖原水 TDS 與總硬度項目偏高，TDS 濃度約介於 311-359mg/L，總硬度則為 214-253mg/L，而原水總硬度含量以鈣硬度比例佔 70% 較高。經 RO 薄膜（聚醯胺螺捲式）及前處理單元（過濾及吸附）處理，對硬度所造成的薄膜積垢物進行除垢試驗。先以加溫清洗液進行薄膜積垢清洗，在調整其 pH 值或者添加化學藥劑和酸鹼清洗液（0.2-2%  $K_2HPO_4$  或  $KH_2PO_4$  磷酸鹽）。經過除垢試驗後之成效：

1. 在高 pH 環境下，提高加溫液溫度仍可有效增加積垢物移除。
2. 加溫液添加酸性  $KH_2PO_4$  化學藥劑進行清洗，比  $K_2HPO_4$  去除積垢物更有效。
3. 降低清洗液 pH 值，可有效提高碳酸鈣積垢物的去除。

## 五、結論

面對周遭供人類飲用的水體不斷遭受各類複雜污染物的侵襲，以薄膜分離技術處理具有可同時去除微量有機物和無機物等，且已被證明有許多優點，過去因薄膜價格較高，罕為淨水工程所採用，但隨著合成與加工技術進步，此類設備的價格正逐年下降，但目前因操作成本昂貴、膜使用年限短等因素，在應用上還是受到許多限制，這是目前亟需突破的瓶頸。若能在薄膜發生積垢物阻塞時，以簡便方式有效地進行積垢物清洗除垢，將可降低膜管更換頻率、延長薄膜本身的操作年限，即可控制成本。依發展的趨勢看來，利用膜分離系統來進行水處理，已是目前及未來的主流，相信大型淨水工程選用此等高級處理技術以提供較佳水質，且將被更廣泛地應用於各種產業和民生廢水的處理及回收再利用。



## 六、參考文獻

李公哲、蔣本基、林俊廷(1996)。海水鹹水及高鹽分地下水利用反滲透法淡化處理之可行性研究。台灣大學環境工程研究所碩士論文。全國博碩士論文，074NTU02515010。

林哲昌、楊志輝(2003)。自來水處理之薄膜積垢物去除技術研究。財團法人中興顧問社專案研究報告。

張王冠、洪仁陽、張敏超、劭信(2001)。薄膜生物技術應用於飲用水處理之探討。自來水會刊，第二十卷第三期，22-32。

童國倫、李雨霖、呂明洋、賴君義(2005)。膜過濾模組之簡介及其設計。化工，52卷1期，31-46。

Berthold, G. & Karlheinz, K.(1999).Replacement of secondary clarification by membrane separation-results with tubular, plate and hollow fiber modules. *Water Science and Technology*, 40, 311-320.

Caetano, A., De Pinho, M., Drioli, E. & Muntau H.(1995). Membrane technology: applications to industrial wastewater treatment. *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht.

Chang, J., Manem, J. & Beaubien, A.(1993). Membrane Bioprocesses for the denitrification of drinking water supplies. *J. Memb. Sci.*, 80, 233-239.

Franken, T.(1997). Membrane selection – more than material properties alone. *Membrane Technology*, 97, 7.

Laine, J. M.& Anselme, C.(1995). Ultrafiltration Technology Status Overview in Municipal Drinking Water. *20th Congress IWSA Conference*, Durban.

Leiknes, T., Myklebust, H. & Odegaard, H.(2005). Metal membranes for drinking water treatment. *Membrane Technology*, 2005, 6-10.

Munir, C. (1998). Ultrafiltration and microfiltration handbook. *Technomic*, Lancaster.

Odegaard, H., Eikebrokk, B. & Storhaug, R. (1999). Processes for the removal of humic substances from water — An overview based on Norwegian experiences. *Water Science and Technology*, 40(9), 37-46.

Shengji Xia, Jun Nan, Ruiping Liu & Guibai Li. (2004). Study of drinking water treatment by ultrafiltration of surface water and its application to China. *Desalination*, 170, 41-47.

Sutherland, K. (2002). Profile of the international membrane industry. 2nd edition, Elsevier, Amsterdam.

Urbain, V., Benoit, R. & Manem, J. (1996). Membrane bioreactor: a new treatment tool. *J. AWWA*, 88, 75-86.

Wakemam, R. J. & Williams, C. J. (2002). Additional Techniques to Improve Microfiltration. *Separation and Purification technology*, 26, 3-18.

