

鋁鹽稀釋與輸送影響混凝膠羽特性之探討

甘其銓¹、萬孟瑋¹、林敬涵²、蔡茂麟³、蘇照仁⁴、林信忠⁴

1. 助理教授/嘉南藥理科技大學環工所

2. 助理教授/嘉南藥理科技大學醫化系

3. 經理/台灣自來水公司第六區處

4. 股長、工程員/台灣自來水公司第六區處台南給水廠

摘要

混凝/膠凝程序一直是淨水處理過程中重要的單元，其操作的成效直接影響後續處理單元如沈澱與過濾單元的處理水質；混凝/膠凝為淨水工程中廣泛運用於去除水中微粒與有機物的物化程序，已經去穩定的膠體微粒進行有效碰撞之後，形成粒徑較大的聚集體，稱之為膠羽（floc）。雖然國內外許多研究對於混凝/膠凝的影響因子在實驗室之中皆有廣泛的探討，但於淨水場混凝/膠凝操作因子影響膠羽形成的實場評估卻是非常稀少。此一研究於實驗室與淨水場現場以及於台南的潭頂水場的現場原水於不同濁度水質下、不同混凝劑稀釋比例與輸送的操作下進行混凝/膠凝與沉降試驗，觀察膠羽之數目、大小、形狀與沉降行為，以了解不同混凝/膠凝的操作對膠羽形成之特性與濁度去除效率的影響，其研究結果將可作為淨水場操作人員於混凝/膠凝最適化操作的參考依據。

一、前言

在高級淨水處理單元中，薄膜一直是被廣泛應用的技術，薄膜技術相較於傳統分離法具有所需土地面積小、化學藥劑使用量少、污泥產量少、極佳的固體分離效率且出流水質良好、穩定等優點。在土地狹小、人口眾多的台灣，應用薄膜技術有著節省佔地面積、擴建容易及操控簡單等優勢。

然而，薄膜在淨水處理上，最大的瓶頸在於薄膜阻塞(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。一般常見防止薄膜阻塞的方法有清水反洗、化學藥劑清洗薄膜(如酸、鹼)、物理性清洗及薄膜前混凝...等，使用清水反洗清膜的效果有限，而利用化學藥劑清洗亦會衍生出一些問題。

有鑑於此，本研究於薄膜過濾前進行混凝，再結合物理性的超音波清洗薄膜技術，來探討預混凝結合超音波清洗對於 PTFE 材質之微過濾薄膜過濾行為與清洗效率之影響。

二、實驗方法與步驟

2-1 實驗設備

研究中所使用的截流式微過濾薄膜設備主要由進料槽、薄膜模組、抽氣幫浦、抽氣圓柱瓶、等設備所組成，如圖 2-1 所示。

- (1) 進料槽：採用直徑30公分，高40公分之塑膠圓型槽，體積為20 L。
- (2) 抽氣幫曝：過濾時將壓力控制在85kPa，利用低壓微過濾。
- (3) 抽氣圓柱瓶：直徑14公分，長30公分之壓克力圓柱瓶。
- (4) 薄膜模組：研究中採用平板式圓型薄膜，孔徑大小為 $0.5\mu\text{m}$ ，其過濾面材質為PTFE。濾膜直徑為0.05m，薄膜過濾表面積為 $1.96\times 10^{-3}\text{ m}^2$ 。
- (5) 電子天平：負重範圍為0.5~4,200g，使用時可和電腦連線，並將量測結果即時輸出至電腦記錄。
- (6) 探針式超音波：頻率 20 千赫茲 (kHz)，功率 5~100 瓦特 (W)，用於發散出物理性震盪處理薄膜過濾所形成之濾餅。

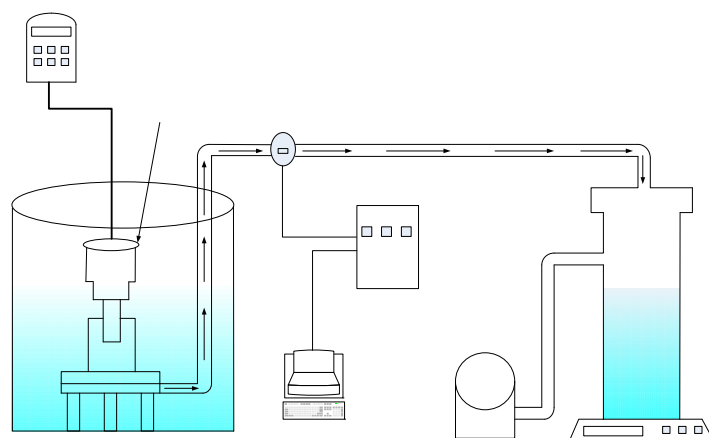


圖 2-1 截流式微過濾薄膜裝置示意

2-2 實驗方法

對於本研究所使用之 PTFE 薄膜，進行通量試驗前，需先前處理薄膜後使用，其前處理方式至薄膜過濾試驗間，所需進行之步驟如下所述：

(1) 薄膜前處理

超音波控制器

以異丙醇 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) 浸泡 30 分鐘，晾乾後，再以去離子水洗清後方可使用。

(2) 清水試車

探針式超音波

清水試車操作前需先以 1,000 mL 之超純水通過薄膜，以洗去膜片上所殘留之有機物及瞭解系統運轉狀況，其操作步驟如下：

- a. 將薄膜模組置入裝有超純水 1.5 L 之進料槽中
- b. 開啓電子天平並歸零後，與電腦連線
- c. 檢查測試之壓力、管線、閥件是否正常
- d. 紀錄累積濾液體積至 1,000 mL 所對應的時間

(3) 預先混凝處理後之模擬高濁度水過濾操作

薄膜

進料槽

電腦

清水試車結束後接續進行高濁度水過濾實驗，操作步驟如下：

- 使用攪拌器以 200 rpm 快混一分鐘，之後以 30 rpm 慢混十分鐘，待膠羽形成後將薄膜模組置於裝有 15 L 水樣之進料槽中。
- 開啓電子天平並歸零後，與電腦連線。
- 檢查測試之壓力、管線、閥件是否正常。
- 紀錄過濾時間至 15 分鐘即停止過濾，進行超音波沖洗。
- 取過濾後水樣，進行濁度、平均粒徑等分析。

(4) 超音波清洗試驗

- 待薄膜過濾時間達 15 分鐘時，停止過濾。
- 將尖端式超音波放置於距離薄膜表面 2.5 公分處，以頻率 20 kHz、功率 50W 清洗薄膜表面 1.5 分鐘，再進行過濾。
- 取第五次過濾後之薄膜進行 SEM 分析。

2-3 實驗架構

本研究利用硫酸鋁混凝劑，經電性補丁、電性中和及沉澱網除三種不同機制下進行混凝，經 MF 過濾後再以超音波輔助清除薄膜表面積垢，評估前混凝處理搭配超音波反洗對 MF 薄膜過濾之影響。本研究架構如圖 2-2 所示。

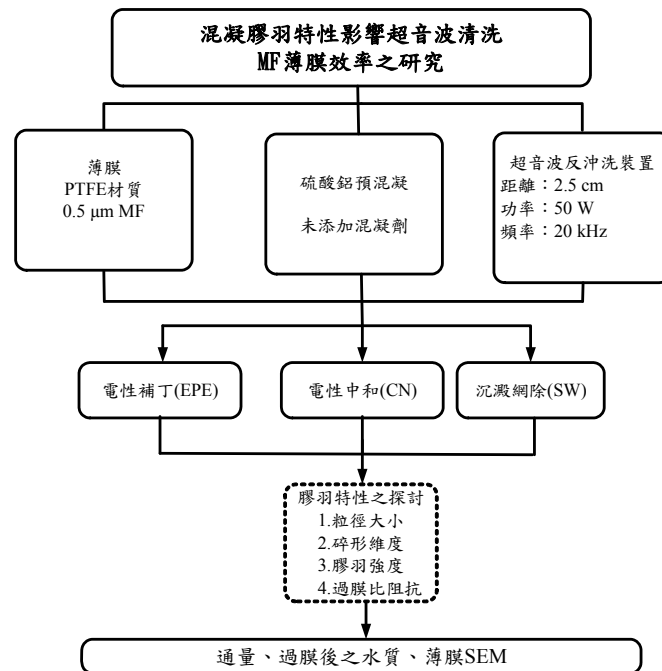


圖 2-2 實驗架構

三、 結果與討論

(1) 硫酸鋁不同混凝機制下膠羽之特性

- a. 膠羽粒徑大小對於濾餅的形成與阻塞機制有相當大的影響，表 3-1 中 d_{50} 為硫酸鋁於三種機制混凝後之膠羽平均粒徑，可發現在沉澱網除機制下所形成的膠羽最大，其次為電性中和機制，但在此兩種機制下所形成的膠羽大小差異並不大，最小的為電性補丁機制下所形成之膠羽。此三種機制所形成的膠羽均較未混凝前處理之人工原水顆粒大，說明了加入硫酸鋁混凝確實有放大顆粒的效果。
- b. 碎形維度(fractal dimension, d_f)是用來描述膠羽結構的指標，數值越高則越接近實心球體；數值越低膠羽越鬆散，表 3-1 中 d_f 得知電性補丁的膠羽碎型維度最大，其次是電性中和，沉澱網除則是三個機制中最低，由上述得知，雖然電性補丁形成的膠羽較小，但卻較為緊實，而沉澱網除所形成之膠羽雖大卻較為鬆散。
- c. 膠羽的強度常數是用來描述膠羽抵抗外力破壞的能力，其常數值為膠羽大小與攪拌速度關係的回歸斜率值，強度常數越小代表膠羽越不容易被壞，強度越強。硫酸鋁於不同混凝機制下之強度常數如表 3-1 中 γ 所示，其中以電性補丁所形成膠羽之強度為最強，其次為電性中和，強度最低的為沉澱網除機制。由此可知電性補丁機制之膠羽較不易受到外力破壞，而沉澱網除較易受到外力破壞。
- d.

表 3-1 硫酸鋁不同機制之膠羽特性

	$d_{50}(\mu\text{m})$	γ	d_f
EPE	39.54	0.1418	2.285
CN	56.57	0.1857	2.109
SW	58.9	0.2131	1.973

(2) 硫酸鋁於不同混凝機制下過濾情形

以硫酸鋁為混凝劑於不同混凝機制下處理，經 MF 薄膜過濾通量變化情形如圖 3-1 所示，可發現經不同機制混凝後通量皆有明顯提升，其中以電性補丁機制處理後的通量最高，其次為電性中和機制，沉澱網除為三個機制中最低，未經預先混凝的人工原水其通量較有預先混凝處理者低。由上述之情形可以發現初始的過膜通量大小為 $EPE > CN > SW >$ 未預先混凝之人工原水。此現象推估是由於在電性補丁機制下產生之膠羽碎形維度較大，使膠羽有規則的堆疊在薄膜上形成濾餅，因此濾餅有較高的孔隙率，使過膜通量大於其他兩機制；反之，沉澱網除機制產生的膠羽碎形維度為最低，膠羽較接近平面，在薄膜上形成不規則排列之濾餅，造成濾餅的孔隙率較低，而使通量降低，未預先混凝之人工原水則是因為

顆粒過小產生不可逆之阻塞造成低通量。

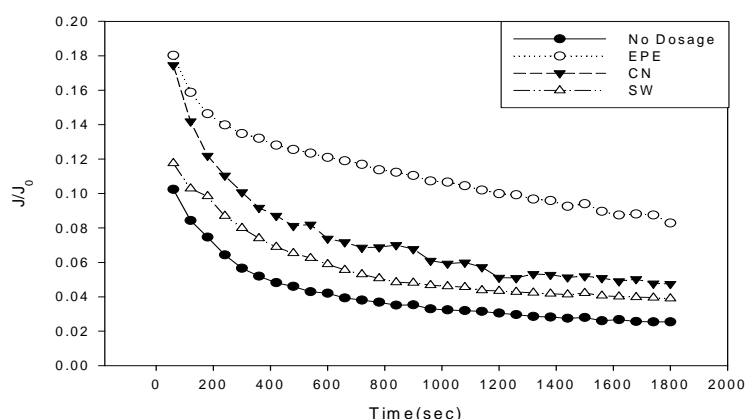


圖 3-1 硫酸鋁於不同混凝機制下過膜通量

由圖 3-1 可發現當電性補丁機制過濾時間約 900 秒時，會由於阻塞以達飽和狀態使通量不在急遽下降，而呈現微幅下降之趨勢，電性中和機制在過濾約 800 秒時呈現平緩趨勢，沉澱網除在過濾約 700 秒呈現平緩趨勢。其阻塞飽和時間可能與膠羽的粒徑大小有關，由於電性補丁之膠羽較小，需要較多的時間才造成阻塞飽和的現象。

(3) 以硫酸鋁預混凝過濾經超音波清洗薄膜後通量變化

薄膜操作中，考量薄膜通量衰減與操作壽命，故進行週期性之薄膜操作試驗，每週期過濾時間達 15 分鐘即停止操作，待薄膜過濾停止後以頻率 20kHz、功率 50W 之超音波清洗 1.5 分鐘，此為一週期，連續進行 5 個週期，觀察其通量變化與通量回復性。人工原水於不同機制進行預混凝後，經薄膜過濾結合超音波洗淨後濾液通量變化如圖 3-2(a) ~ 3-2(d)所示。

圖 3-2(a)為未經混凝過濾結合超音波清洗之通量變化，由表 3-2 可發現在第二與第三週期之通量只有些微的恢復，在第四和第五週期時只恢復不到原始通量的 30%，由此可發現未先經過混凝的情況下以超音波清洗薄膜表面雖有通量恢復之效果，但其效率並不佳，尤其是在經過多次過濾後，僅恢復原始通量的 29.7%。

表 3-2 未添加混凝劑之通量與回復率變化

	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th
相對通量(J/J ₀)	0.114	0.068	0.049	0.034	0.034
回復率(%)	-	58.77	42.85	29.7	29.7

電性補丁機制過濾結合超音波清洗之通量變化如圖 3-2(b)所示，由表 3-3 得

知在第二週期過濾時通量有良好的恢復效果，第三週期通量恢復性開始有逐漸降低之趨勢，第四、第五週期通量恢復性開始明顯下降，結果顯示在此機制下使用超音波清洗薄膜可有效的回復薄膜之通量，但隨著過濾次數增加超音波清洗的效果有限。

表 3-3 硫酸鋁電性補丁機制之通量與回復率變化

	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th
相對通量(J/J ₀)	0.179	0.149	0.101	0.073	0.06
回復率(%)	-	83.24	56.24	40.91	33.77

電性中和機制過濾結合超音波清洗之通量變化如圖 3-2(c)所示，由表 3-4 可發現在此機制下經超音波清之洗薄膜通量皆有明顯恢復之情形，雖然薄膜通量恢復性有下降之趨勢，但其下降的程度較緩慢，至第五週期都仍保有 50%以上的恢復性，結果顯示在此機制下使用超音波清洗薄膜對於通量之回復有良好之效果。

表 3-4 硫酸鋁電性中和機制之通量與回復率變化

	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th
相對通量(J/J ₀)	0.177	0.115	0.102	0.096	0.092
回復率(%)	-	65.07	57.8	54.25	52.33

沉澱網除機制過濾結合超音波清洗之通量變化如圖 3-2(d)所示，由表 3-5 可知在此機制下通量仍保持一定的恢復性，其通量的恢復性皆在 60%以上，雖然隨著過濾次數增加，通量有緩緩降低的趨勢，但其通量還是有明顯恢復之情形，因此，在此機制下使用超音波清洗薄膜對於通量之回復有良好之效果。

表 3-5 硫酸鋁沉澱網除機制之通量與回復率變化

	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th
相對通量(J/J ₀)	0.112	0.082	0.08	0.078	0.069
回復率(%)	-	73.55	71.07	69.83	61.57

整體而言在過濾 15 分鐘後相對通量皆有嚴重衰退之趨勢，其主要原因應該濾餅層的持續累積所造成^[1]，加入超音波後相對通量增加是由於超音波產生物理性的振動使薄膜上的積垢物質受到震動而剝落，也可能是因為超音波導致空穴現象的發生造成物理上的濾餅破裂^[2]。

未加入混凝劑之通量雖有回復之效果，但效率不佳，甚至可能因顆粒過小而造成不可恢復性的阻塞；實驗結果發現經預混凝後通量皆有明顯提升之作用，過濾第一週期中以電性補丁過膜通量為最高，且在第二週期可回復高達 83.24% 的通量，但在經過多次過濾與清洗薄膜後，通量恢復性明顯下降，導致後續幾個週期的通量與回復率皆低於其他兩個機制；電性中和與沉澱網除的機制下對於相對通量均有相當好的恢復效果，雖然沉澱網除初始通量較低，但以恢復率的觀點來看在經過五個週期處理後其恢復率為最高，可達 60% 以上，相對通量為 0.069(J/J_0)；若以通量為考量，電性中和機制經過五週期的處理後，通量為 0.092(J/J_0) 是三種機制中最高，且可保持 50% 以上之通量恢復率，所需混凝劑量也較沉澱網除少，可達到節省加藥量和提升通量的效果。

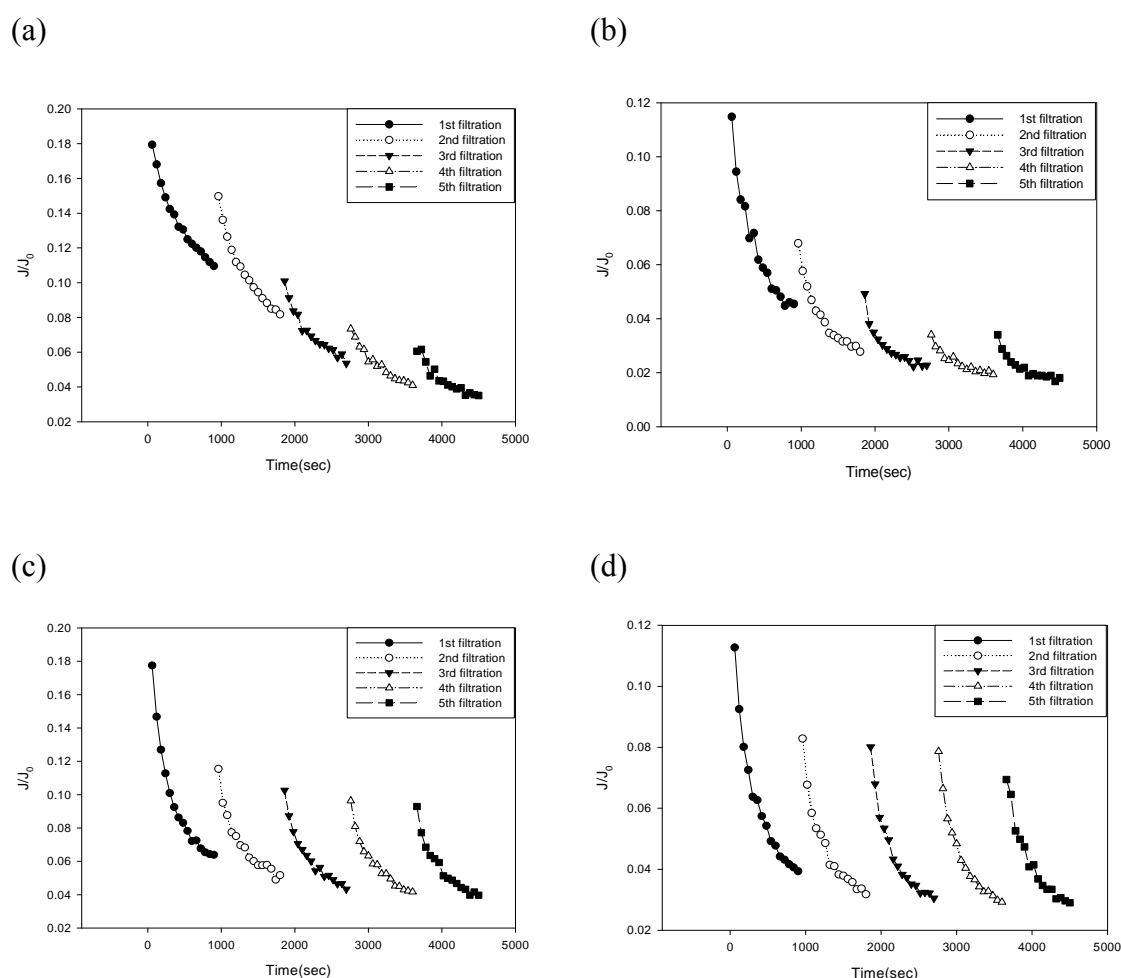


圖 3-2 硫酸鋁預混凝處理薄膜過濾結合超音波清洗之通量變化情形(a)未經混凝機制(b)電性補丁機制(c)電性中和機制(d)沉澱網除機制

(4) 硫酸鋁於不同混凝機制下對薄膜阻塞機制之影響

在 MF 過濾初期是以吸附與阻塞為主，後期則是以濾餅阻塞為主，為更了解薄膜積垢機制，本實驗以阻力串聯模式來換算出不同薄膜阻塞機制的大小，分別求出薄膜阻抗(R_m)、薄膜阻塞所形成之阻抗(R_f)及濾餅阻抗(R_c)，以評估操作薄膜及經超音波清洗後薄膜阻塞情形。

將人工原水以硫酸鋁於不同混凝機制預先處理後經 MF 薄膜過濾，搭配超音波清洗薄膜表面，連續五個週期，觀察阻抗變化。由表 3-5 可發現未添加混凝劑之總組抗(R_t)最大，因此通量為最低，推估可能是因為未經過預混凝之人工原水中所含顆粒較小，而造成薄膜孔洞的阻塞，至第五週期孔洞阻塞之阻抗(R_f)佔了總阻抗的 66.67%，成為主要的阻塞機制；電性補丁機制中顆粒雖有被放大，但效果有限，經混凝後還是存在著一些小顆粒，所以也容易造成薄膜孔洞的阻塞，使孔洞阻塞造成的阻抗(R_f)比例增加，第五週期 R_f 佔了總阻抗(R_t)的 73.46%，但其總阻抗為最小，所以通量還是優於未經混凝的原水；電性中和的機制中顆粒被有效的放大，較不易造成薄膜孔洞的阻塞，而是在薄膜上堆積成為濾餅，但過濾初期還是會造成部分薄膜孔洞的阻塞，經過幾個週期的過濾後 R_c 比例漸漸增加，而 R_f 比例卻降低，第五週期 R_f 與 R_c 所佔總組抗的比例分別為 55.31%及 52.28%， R_c 所佔的比例提昇，也使通量回復性優於定性補丁；沉澱網除所形成的顆粒為最大，因此造成大部份顆粒堆積在薄膜表面形成濾餅，其主要的阻塞機制是由 R_c 所形成，也使通量的回復性為三種機制中最佳。

過濾初期大部分阻力來源是 R_m 與 R_f ，在過濾初期 R_f 大於 R_c ，推測是由於小於薄膜孔隙的顆粒以吸附的方式附著於薄膜孔洞中，並與薄膜材質產生化學性變化，造成薄膜因孔洞吸附所形成的不可逆積垢阻抗，使滲透量急劇下降，此時濾餅所造成的阻抗並不明顯。在過濾後期 R_c 對於整體阻力的比例也隨之增大，可能是因為不可逆積垢迅速累積飽和後，薄膜表面可逆的濾餅也逐漸累積，而造成濾餅阻抗隨著操作時間與次數增加，此時滲透量也呈現穩定緩慢下降的趨勢，且濾餅層的阻力仍持續增加。

表 3-6 硫酸鋁預先混凝後各機制經薄膜過濾處理之薄膜阻抗分布情形

	R_m (%)	R_f (%)	R_c (%)	R_t (m^{-1})
No dosage	1.81~4.5 4	53.48~66. 67	28.8~44.7 1	$2.52\sim6.32\times 10^7$
EPE	3.51~10. 99	65.03~73. 46	15.55~31. 46	$1.04\sim3.26\times 10^7$

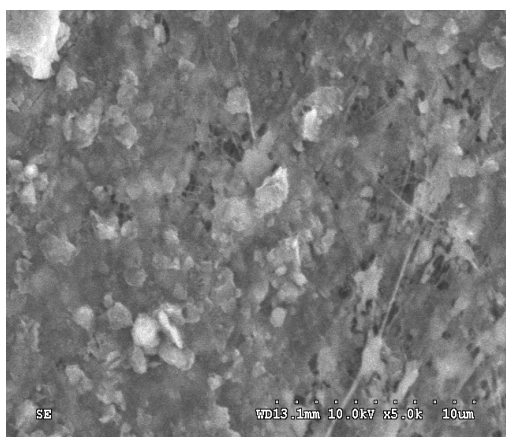
CN	3.97~6.3 9	43.75~55. 31	38.3~52.2 8	1.79~2.88× 10 ⁷
SW	2.9~3.93	38.82~47. 42	48.65~58. 28	2.19~3.94× 10 ⁷

(5) 硫酸鋁預混凝過濾後經超音波去除薄膜積垢 SEM 觀測

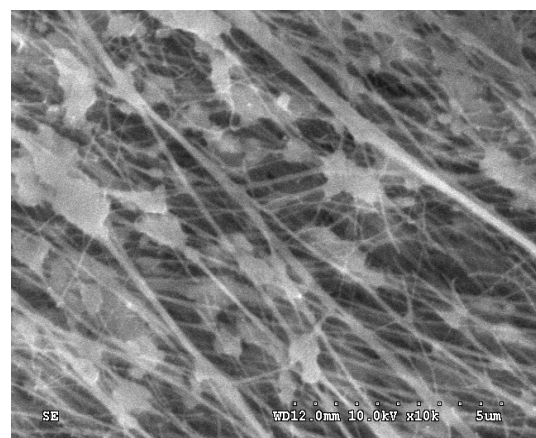
本實驗以人工原水為飼水，使用硫酸鋁於不同混凝機制混凝後經 MF 薄膜過濾處理，再利用超音波清洗薄膜，清洗後將薄膜放置於乾燥器內乾燥，再搭配 SEM 微觀觀察來了解超音波因不同混凝機制影響去除薄膜積垢的程度。

圖 3-3(a)為未經預混凝之 SEM 觀察結果，圖中可以明顯的看出薄膜表面的積垢物相互堆疊緊密，使薄膜表面累積了一層濾餅，薄膜孔洞幾乎完全被阻塞毫無空隙，積垢程度相當嚴重，使得滲透量隨著過濾次數與時間而下降。圖 3-3(b)為電性補丁機制之 SEM 觀察結果，可以發現小顆粒被阻塞在薄膜孔洞裡(如箭頭所示)，因為此機制主要阻塞機制為薄膜孔洞所造成的阻抗，使超音波無法有效的去除阻塞在孔徑中的顆粒，導致滲透量的回復效果不佳。圖 3-3(c)為電性中和機制之 SEM 觀察結果，此機制主要阻塞機制是來自於孔洞阻塞與濾餅阻塞之阻抗，由圖可發現部分濾餅已被超音波沖洗掉，僅剩下孔洞阻塞，使滲透量可有效的回復。圖 3-3(d)為沉澱網除機制之 SEM 觀察結果，由於此機制的膠羽顆粒較大，使孔徑阻塞的情形降低，大顆粒於薄膜上堆積成厚實的濾餅，經超音波清洗後大部分濾餅被清除，可增加薄膜孔隙率，此現象推估是由於沉澱網除機制主要阻塞原因為濾餅阻抗所造成，在濾餅清除後總阻抗降低，使滲透量有良好的回復效果。

(a)



(b)



(c)

(d)

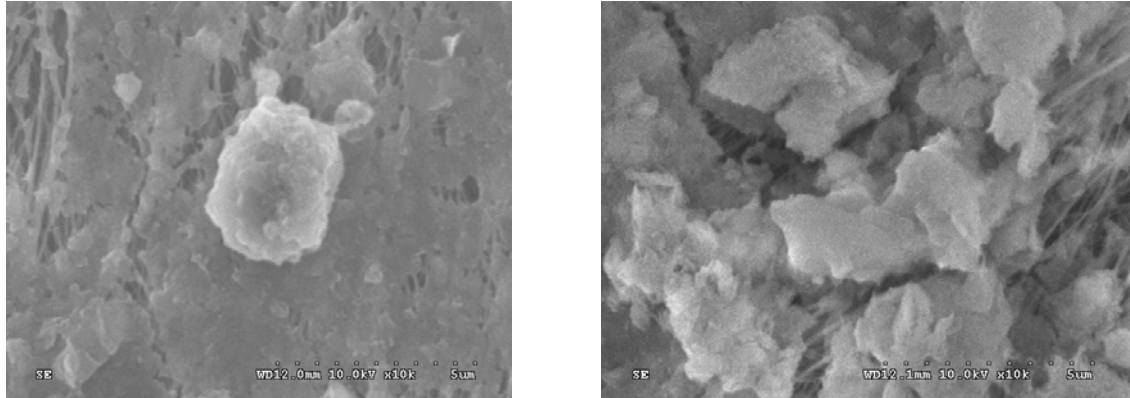


圖 3-3 硫酸鋁預混凝過濾結合超音波清洗後薄膜表面 SEM 觀測(a)未經混凝機制 (b)電性補丁機制(c)電性中和機制(d)沉澱網除機制

四、 結論

1. 人工高濁度廢水經混凝後，粒徑大小依序為沉澱網除>電性中和>電性補丁；進行薄膜過濾時，大顆粒易於短時間內造成薄膜阻塞，而小顆粒則需要較長的時間才會造成阻塞。硫酸鋁混凝後之碎形維度大小為電性補丁>電性中和>沉澱網除，過膜通量將與碎形維度成正比，碎形維度越高，則通量越高。
2. 以硫酸鋁預混凝過濾經超音波清洗薄膜後，其中又以硫酸鋁電性中和機制的通量最高，沉澱網除的回復率為最佳。
3. 濾餅阻塞(Rc)所佔比例對於通量回復率有相當大的影響。濾餅阻塞比例較低者，其通量回復率也相對較低；反之，則通量回復率較高。
4. 人工高濁度廢水預先混凝後經 MF 過濾，可有效的提升過膜通量，降低過膜總組抗及減少不可逆的積垢產生。
5. 預混凝前處理經薄膜過濾結合超音波洗淨後，可有效的延緩薄膜積垢情形，達到淨水與延長薄膜壽命的目的。

五、 參考文獻

[1] Jianxin Li , Sanderson, R. D., Chai, G. Y., Hallbauer, D. K. (2005). "Development of an ultrasonic technique for in situ investigating the properties of deposited protein"

during crossflow ultrafiltration” , *Journal of Colloid and Interface Science.*, Vol. 284, 228-238.

[2] Muthukumaran, S., Yang, K., Seuren , A., Kentish , S., Ashokkumar, M., Stevens, G. W. and Grieser, F. (2004). “The use of ultrasonic cleaning for ultrafiltration memberanes in the dairy industry”, *Separation and Purification Technology.*, Vol. 39, 99-107.