

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

微胞超過濾法應用於水中有機污染物質處理之研究

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEM93-04 子計畫 (7)

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫總主持人：陳世雄

子計畫主持人：張棟江



執行單位：環境工程與科學系

中華民國 94 年 2 月 27 日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

微胞超過濾法應用於水中有機污染物質處理之研究 Application of Micelle-Enhanced Ultrafiltration System for Organic Matters Treatment from Water

計畫編號：CNEM93-04 子計畫 (7)

執行期限：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

總主持人：陳世雄 嘉南藥理學院環境工程與科學系 教授

子計畫主持人：張棟江 嘉南藥理學院環境工程與科學系 教授

一、中文摘要

本研究採用先期所研發之往復式無機膜過濾系統結合微胞強化為前處理來探討對於水中腐植酸之處理成效。於實驗中分別以超過濾膜或微過濾膜的薄膜圓管為濾材，並於薄膜圓管內分別填塞粉末活性炭、粒狀活性炭、粗粒石英砂或細粒石英砂等吸附材料，以增進過濾成效。由實驗結果得知，在腐植酸去除效果方面；未填充吸附材料直接過濾方式對腐植酸去除率介於 45~75% 之間，隨著薄膜孔徑之增大而去除率降低。然而於薄膜圓管中填充吸附材料可有效增進水中腐植酸的去除效果，而且隨著填充材料之比表面積愈大及管柱填充率愈高對腐植酸之去除效果也愈佳，最高去除率可達到約 98%。另外在濾液流量方面；直接過濾部份隨著薄膜孔徑愈大可獲得較大的濾液流量，但是在薄膜圓管中填充吸附材料，則隨著所填充的材料之不同而異，而添加界面活性劑為前處理則則會降低過濾通量。

關鍵詞：微胞強化、薄膜過濾、腐植酸

Abstract

In this study, a Micellar-Enhanced are used as a pretreatment process of the reciprocal filtration system designed in previous study for soluble pollutants removal in waters. Experiments are conducted under various pore sizes of tubular ceramic membranes packed by granular or powder activated carbon, or sands in the inner for enhancing

the performance of humic acid removal in microfiltration and ultrafiltration system. From the experiments results, it was found that the removal performances of humic acid were 45~75% when the packed materials were absent, and the removal performances were decreased with an increase of membrane pore size. It was also found that the adsorptive materials filled in the tubular ceramic membranes may enhance the performances of humic acid removal, and the highest value up to 98%. The removal performances were increased with an increase of specific surface area of adsorptive materials. In addition, the permeate fluxes were increased with an increase of membrane pore sizes when the packed materials were absent, and the permeate fluxes were variety of different packed materials. The micells existed in waters resulting the decrease of permeate fluxes.

Keywords : Micellar-Enhanced, Membrane filtration, Humic acid

二、緣由與目的

台灣公共給水水源因受家庭污水、工業廢水、畜產廢水及其他來自自然界之污染，導致原水中除含有大量造成濁度及色度的微細粒徑之物質之外，亦含有過量溶解性的有機性和無機性的污染物質，如腐植酸、農藥和金屬離子等，使得水質惡化的程度日益嚴重。然以目前淨水場所大都

採用之傳統處理流程，已無法有效的去除上述之污染物質，且在消毒之後常殘留大量的消毒副產物及微量有機物質影響適飲性與健康，致使民眾滿意度低。所以目前自來水事業單位正積極引用高級處理技術來增進提昇處理效果，而薄膜技術應用於淨水處理被視為是一積極有效的處理方法。然而在薄膜技術中雖然逆滲透(RO)與Nanofiltration(NF)過濾方式能非常有效的去除上述之污染物質，惟其需高操作壓力且產水率低。根據多位學者與作者多年來之研究顯示(1-10)，以較低操作壓力且高產水率之超過濾(UF)或微過濾(MF)法，配合適當之前處理程序(如微胞效應或活性碳等)對於水中之濁度、色度、腐植酸及金屬離子等之去除成效良好。故基於經濟性及可行性之考量，本研究將以微胞效應與活性碳為前處理，並結合作者前期所研發之改良型超過濾或微過濾系統，以做為高級淨水程序之選擇。

三、結果與討論

1. 腐植酸以 TOC 與 UV 254nm 吸收度量測之關係

本實驗為在腐植酸濃度上有較便利的分析方法，特將所使用的腐植酸溶液進行 TOC 與 UV 254 nm 吸收度比較。由圖 1 結果顯示此二種測量方法之相關係數 $R^2 = 0.9981$ 線性相關極佳，故本研究之腐植酸濃度均可以分光光度計法分析之。

2. 填充材料對腐植酸的吸附作用

本實驗分別使用粉末活性碳、粒狀活性碳、粗粒石英砂、細粒石英砂為填充材料，其比表面積值(B.E.T法)如表 1 所示。由表 1 中得知二種不同粒徑尺寸石英砂的比表面積均相當小，而粒狀活性碳為 $569.73 \pm 36.583 \text{ m}^2/\text{g}$ ，粉末活性碳則可高達

$805.66 \pm 36.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另由圖 2 中顯示，填充材料對腐植酸之吸附效果隨著吸附材料比表面積及管柱填充量增加而增加，而石英砂因其比表面積過小對腐植酸物質的吸附效果極微。

3. 薄膜孔徑對直接過濾的影響

本實驗操作壓力設定為 100 PSI，過濾時間 90 秒，逆洗時間為 5 秒，排放濃縮液時間為每三次周期排放一次。並分別以 M9、M1、 $0.14 \mu\text{m}$ 、 $0.2 \mu\text{m}$ 和 $0.45 \mu\text{m}$ 五種不同孔徑的陶瓷無機薄膜來過濾已知濃度之腐植酸溶液，所得結果如圖 3 和表 2 所示。

由圖 3 和表 2 中得知，在直接過濾腐植酸溶液中，以孔徑越大的濾液通量越大，但其去除效果相對較差，但當薄膜孔徑小於 $0.14 \mu\text{m}$ 時，其對水溶液中腐植酸之去除率則可超過 70%。

4. 不同填充材料之影響

同樣以操作壓力 100PSI，薄膜圓管孔徑為 $0.14 \mu\text{m}$ ，填充粉末活性碳、粒狀活性碳、粗粒石英砂、細粒石英砂四種不同填充材料，填充量以管柱總填充量的百分之三十，其結果如圖 4、表 3 所示。

由圖 4、表 3 得知，在陶瓷薄膜圓管內填充粉末活性碳、粒狀活性碳、粗粒石英砂、細粒石英砂四種不同填充材料，以粉末活性碳的添加對於過濾成效的助益最佳。

5. 粉末活性碳管柱填充率之影響

以去除效果最佳的粉末活性碳為填充材料，並改變不同的填充比例 20%、30%、40% 和 50%，所得結果為

圖 5 和表 4 所示。由結果得知，填充粉末活性碳均能增加腐植酸的去除率及過濾的濾液流量，但管柱填充率之多寡對本系統在過濾上的流量與腐植酸的去除效果上並無絕對關係。另外由實驗結果得知，以管柱填充量 30% 的粉末活性碳對過濾腐植酸的去除效果與濾液流量有最好的成效。

6. 薄膜孔徑與填充粉末活性碳之關係

以粉末活性碳為填充材料，填充量為管柱填充量百分之三十，操作壓力為 100PSI，針對五種不同薄膜孔徑，過濾腐植酸溶液之實驗結果，如圖 6 所示。由圖 6 和表 5 結果得知，在管柱內填充粉末活性碳後均會提高過濾系統對腐植酸的去除效果，較小孔徑的薄膜 0.14 μm 、M1 和 M9 對腐植酸溶液的去除效果均有九成以上，而 0.45 μm 和 0.2 μm 分別有 75.0% 和 84.78% 的去除率，比未填充活性碳之過濾系統 44.74% 和 47.18%，增加三成左右的去除效果。但就過濾量而言，只有 0.14 μm 孔徑能有效的增加濾液流量。

7. 添加不同濃度界面活性劑之影響

以相同操作條件，操作壓力為 100 PSI，過濾時間 90 秒，逆洗時間為 5 秒，排放濃縮液時間為每三次周期排放一次。並分別以 M9、M1、0.14 μm 、0.2 μm 和 0.45 μm 五種不同孔徑無機薄膜與 0.5、1.0、3.0 倍臨界微胞濃度 (CMC) 的陰離子界面活性劑 SDS (十二烷基硫酸鈉) 作前處理，並過濾已知濃度之腐植酸溶液，所得結果如圖 7、圖 8、圖 9 和表 6、表 7、表 8 所示。

由圖 7、圖 8、圖 9 和表 6、表 7、表 8 得知添加界面活性劑對薄膜孔徑

為 M9、M1 與 0.14 μm 並無明顯改變，但對較大孔徑的薄膜 0.45 μm 和 0.22 μm 的薄膜則有增加約二成去除腐植酸效果。在流量方面，添加界面活性劑後流量均有下降的現象，並隨著界面活性劑添加量的增加，流量也跟著下降。

8. 同時添加界面活性劑與填充材料之影響

以 100 PSI 為操作壓力，添加 1 倍 CMC 值的陰離子界面活性劑 SDS 作前處理，並以 M9、M1、0.14 μm 、0.2 μm 和 0.45 μm 五種不同孔徑無機薄膜與分別填充粉末活性碳與細粒石英砂 30% 管柱填充量，並過濾已知濃度之腐植酸溶液，所得結果如圖 10、圖 11 和表 9、表 10 所示。

由圖 10、圖 11 和表 9、表 10 得知，填充粉末活性碳較填充細粒石英砂對去除腐植酸溶液並無顯著的差異，但相較於直接過濾腐植酸液而言，在 M9、M1、0.14 μm 並沒有提升對腐植酸的去除效果，同樣的在較大孔徑 0.2 μm 和 0.45 μm 薄膜則有較明顯的增加去除率，然而在通量方面則均較直接過濾來得少，

四、成果自評

本計劃共完成下列成果：

1. 由實驗結果中得知，對腐植酸之吸附效果隨著填充材料之比表面積及管柱填充量增加而提高，其中尤其粉末活性碳因其比表面積最大效果最佳。
2. 四種填充材料分別裝入過濾系統中僅有粉末活性碳能有效增加過濾量，而在較大顆粒粒徑的粒狀活性碳與石英砂為填充材料對過濾量之影響上，並無增益效果。

3. 將粉末活性碳為填充材料裝填至薄膜圓管內，均可對腐植酸的去除增加 20~30%的濾除效果，至於通透量部份以 0.14 μm 孔徑填充管柱比例 30%的填充量會有最佳的流量。
4. 較小孔徑的薄膜以添加陰離子界面活性劑 SDS 作為前處理對去除腐植酸並沒有改善的效果，但對 0.22 與 0.45 μm 孔徑的薄膜則有較好的去除功效，但在通量上則均會下降。
5. 以添加陰離子界面活性劑 SDS 作為前處理對去除腐植酸時，添加越多的陰離子界面活性劑對通量反而會越少。
6. 人工所配製之腐植酸溶液其總有機碳含量與其在 UV 254nm 波長下之吸光度值有極佳的相關性，因此可提供未來在分析腐植酸方面較便利的選擇。
7. 應用本研究之方法可提供對目前淨水場之增進過濾處理成效之建議。
8. 本研究亦歸納整理出，在各種操作條件變化下最適化濾床深度之範圍，以提供實際快濾池操作之參考。
9. 本計畫執行期間計有碩研究生一名及大學生二名參與，對於培育自來水之專業人才，有所幫助，另外模廠亦可做為教學及研究用。

- [3] Sirkar K.K., "Membrane Separation Technologies: Current Developments," Chem. Eng. Comm., 157, pp.145-184 (1997).
- [4] Czekaj P., F. Lopez and C. Guell, "Membrane Fouling During Microfiltration of Fermented Beverages," J. Membrane Sci., 166, pp.199-212 (2000).
- [5] Cartwright P.S., "Industrial Wastewater Treatment with Membranes - A United States Perspective," Wat. Sci. Tech., 25, pp.373-390 (1992).
- [6] Chang D.J., and S.J. Hwang, "Removal of Metal Ions from Liquid Solutions by Crossflow Microfiltration," Sep. Sci. Technol., 31, pp. 1831-1841 (1996).
- [7] Matsumoto, K., M. Katsuyama and H. Ohya, "Cross-flow Filtration of Yeast by Microporous Ceramic Membrane with Backflushing," J. Ferment. Technol., 66, pp. 199-206 (1988).
- [8] Chang D.J., and S.J. Hwang, "Unsteady-state Permeate Flux of Crossflow Microfiltration," Sep. Sci. Technol., 29, pp. 1593-1608 (1994).
- [9] Serra C., M.J. Clifton, P. Moulin, J.C. Rouch, and P. Aptel, "Dead-end Ultrafiltration in Hollow Fiber Modules: Module Design and Process Simulation", J. Membrane Sci., 145, pp.159-172 (1998).
- [10] Koltuniewicz A.B., R.W. Field and T.C. Arnot, "Cross-Flow and Dead-End Microfiltration of Oily-water Emulsion", J. Membrane Sci., 102, pp. 193-201 (1995).

五、參考文獻

- [1] 張棟江等，"往復式無機膜過濾系統應用於廢水處理之研究"，第二十五屆廢水處理研討會，第 753-759 頁 (2000)。
- [2] Strathmann H., "Membrane Separation Processes," J. Membrane Sci., 9, pp. 121-129 (1981).

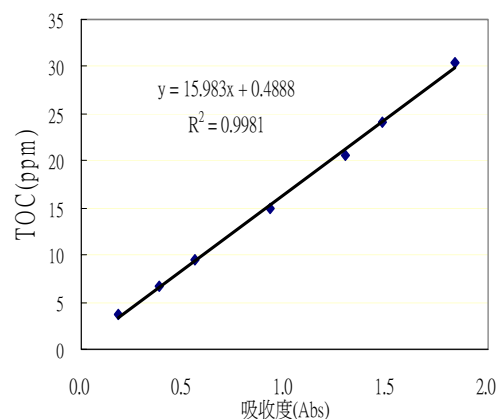


圖 1 腐植酸溶液之 TOC 與 UV 吸光度之關係

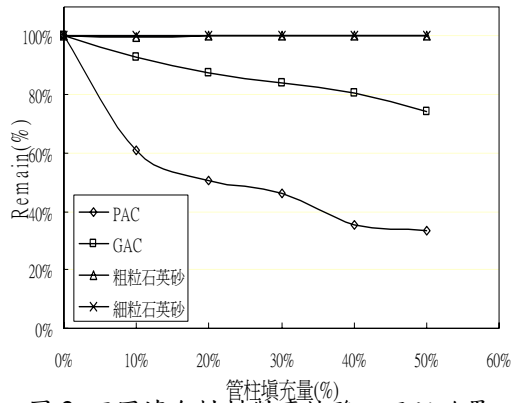


圖 2 不同填充材料對腐植酸之吸附效果

表 1 不同填充材料比表面積之比較

| 填充材料 | 填充材料比表面積(m ² /g) |
|--------------------|-----------------------------|
| 粒狀活性碳 | 569.727 ± 36.582 |
| 粉末活性碳 | 805.664 ± 36.050 |
| 石英砂 (10~20mech) | 0.020 ± 0.006 |
| 石英砂 (30~50mech) | 0.575 ± 4.120 |

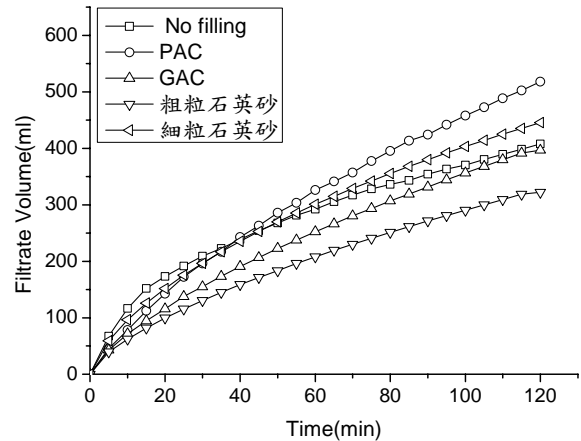


圖 4 以不同填充材質過濾腐植酸之流量(管柱填充率30%, dm=0.14 μm, p=100psi)

表.3 不同填充材質成效之比較

| 填充量材質(30%) | 濾液流量(ml) | 去除率(%) |
|------------|----------|--------|
| No filling | 407.7 | 72.26 |
| 粉末活性碳 | 547.6 | 97.64 |
| 粒狀活性碳 | 396.8 | 92.26 |
| 粗粒石英砂 | 322.2 | 83.84 |
| 細粒石英砂 | 445.6 | 78.19 |

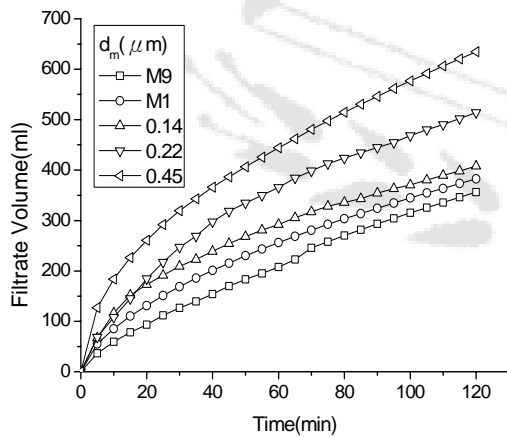


圖3 以不同薄膜孔徑直接過濾腐植酸之流量 (p=100psi)

表 2 不同薄膜孔徑直接過濾腐植酸之去除率

| 薄膜孔徑(dm) | 濾液流量(ml) | 去除率(%) |
|----------|----------|--------|
| M9 | 356.5 | 75.03 |
| M1 | 382.7 | 74.54 |
| 0.14μm | 407.7 | 72.26 |
| 0.20μm | 514.0 | 47.18 |
| 0.45μm | 634.5 | 44.74 |

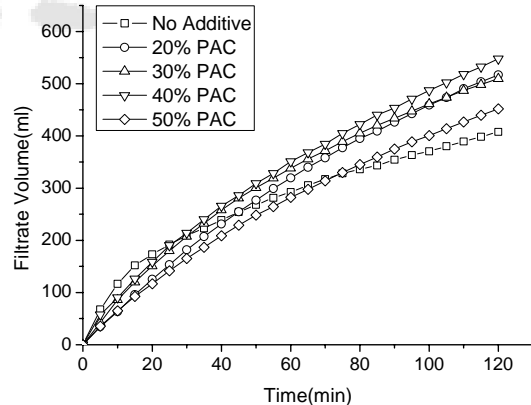


圖 5 以不同粉末活性碳填充量過濾腐植酸之流量(dm=0.14 μm, p=100psi)

表 4 不同粉末活性炭填充量對過濾成效之比較

| 管柱填充量(%) | 濾液流量(ml) | 去除率(%) |
|------------|----------|--------|
| No filling | 407.7 | 72.26 |
| 20 | 452.0 | 88.05 |
| 30 | 547.6 | 97.64 |
| 40 | 509.7 | 89.14 |
| 50 | 516.7 | 83.02 |

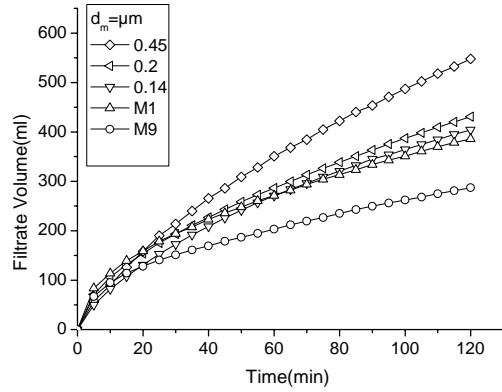


圖 7 以不同薄膜孔徑填加1倍CMC值SDS去除腐植酸 (p=100psi)

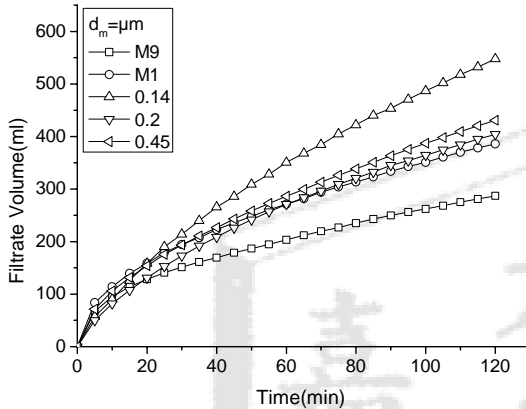


圖 6 以不同薄膜孔徑填充粉末活性炭過濾腐植酸流量 (管柱填充率30%， p=100PSI)

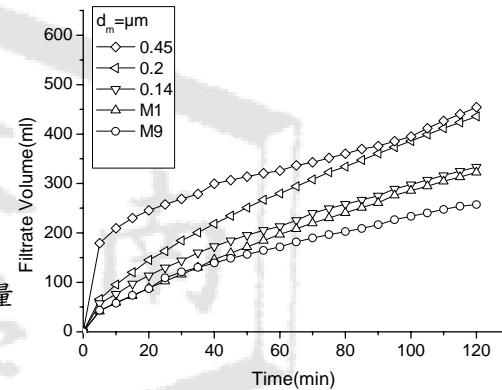


圖8 以不同薄膜孔徑填加1倍CMC值SDS去除腐植酸 (p=100psi)

表 5 薄膜孔徑與填充粉末活性炭之關係

| 薄膜孔徑(d_m) | 濾液流量(ml) | 去除率(%) |
|---------------|----------|--------|
| M9 | 287.1 | 92.63 |
| M1 | 386.0 | 92.58 |
| 0.14 μ m | 547.6 | 97.64 |
| 0.20 μ m | 404.1 | 84.78 |
| 0.45 μ m | 431.0 | 75.00 |

表 7 不同薄膜孔徑填加 1 倍 CMC SDS 過濾腐植酸之去除率

| 薄膜孔徑(d_m) | 濾液流量(ml) | 去除率(%) |
|---------------|----------|--------|
| M9 | 257.1 | 75.50 |
| M1 | 322.5 | 74.03 |
| 0.14 μ m | 333.0 | 72.99 |
| 0.20 μ m | 435.7 | 72.99 |
| 0.45 μ m | 454.1 | 69.70 |

表 6 不同薄膜孔徑填加 0.5 倍 CMC SDS 過濾腐植酸之去除率

| 薄膜孔徑(d_m) | 濾液流量(ml) | 去除率(%) |
|---------------|----------|--------|
| M9 | 322.8 | 77.81 |
| M1 | 378.1 | 77.45 |
| 0.14 μ m | 381.2 | 77.45 |
| 0.20 μ m | 388.2 | 72.37 |
| 0.45 μ m | 479.0 | 66.13 |

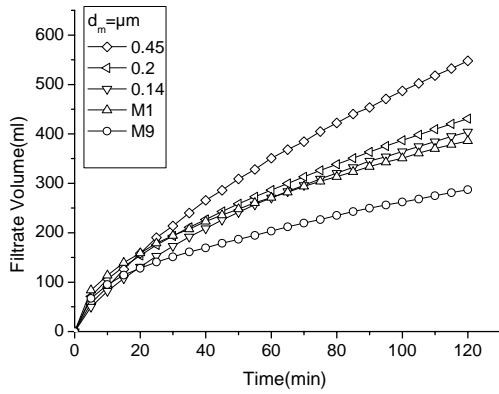


圖9 以不同薄膜孔徑填加3倍CMC值SDS去除腐植酸 ($p=100\text{psi}$)

表 8 不同薄膜孔徑填加 3 倍 CMC SDS 過濾腐植酸之去除率

| 薄膜孔徑(d_m) | 濾液流量(ml) | 去除率(%) |
|--------------------|----------|--------|
| M9 | 237.0 | 74.85 |
| M1 | 295.5 | 70.41 |
| 0.14 μm | 307.5 | 68.23 |
| 0.20 μm | 319.2 | 69.80 |
| 0.45 μm | 409.1 | 69.54 |

表 9 不同薄膜孔徑填加 1 倍 CMC SDS 與 30%細粒石英砂過濾腐植酸之去除率

| 薄膜孔徑(d_m) | 濾液流量(ml) | 去除率(%) |
|--------------------|----------|--------|
| M9 | 259.5 | 75.54 |
| M1 | 283.6 | 74.24 |
| 0.14 μm | 306.4 | 73.89 |
| 0.20 μm | 347.4 | 73.19 |
| 0.45 μm | 355.3 | 70.76 |

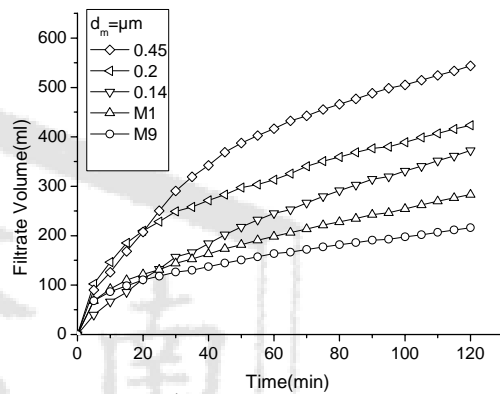


圖 11 以不同薄膜孔徑添加SDS與粉末活性炭過濾腐植酸流量(管柱填充率30%， $p=100\text{PSI}$)

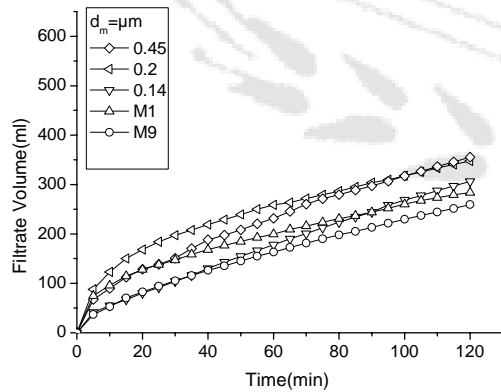


圖 10 以不同薄膜孔徑添加SDS與細粒石英砂過濾腐植酸流量(管柱填充率30%， $p=100\text{PSI}$)

表 10 不同薄膜孔徑填加 1 倍 CMC SDS 與 30%PAC 過濾腐植酸之去除率

| 薄膜孔徑(d_m) | 濾液流量(ml) | 去除率(%) |
|--------------------|----------|--------|
| M9 | 216.2 | 80.33 |
| M1 | 283.5 | 77.89 |
| 0.14 μm | 372.3 | 77.02 |
| 0.20 μm | 423.3 | 75.46 |
| 0.45 μm | 543.8 | 72.15 |