

結合薄膜及流體化結晶床對自來水中硬度去除之研究 (1/3)

Combining of membrane and fluidized bed reactor to remove hardness

計畫編號：NSC 89-2211-E-032-019

執行期限：89 年 8 月 1 日 至 90 年 7 月 31 日

主持人：李奇旺 助理教授 淡江大學水資源及環境工程學系

中文摘要

本論文提出結合薄膜與流體化結晶床之新型硬水軟化處理系統，來去除自來水中硬度，利用兩種系統的優點來互補不足；由於本論文採用 UF 膜，因此對於硬度並無法有效的去除，因此結合流體化結晶床以提高硬度的去除，由於流體化結晶床對於懸浮物的去除效率不高，因此 UF 膜的結合可確保出流水的品質。

結果顯示由於沒有擔體時，硬度的結晶速率相當慢，因此薄膜本身不能有效的去除硬度。添加三種不同粒徑的擔體時，可有效的將硬度降低至 160mg/L as CaCO_3 以下，其中以粒徑約為 $5\mu\text{m}$ 的 HIOP 擔體，就擔體加入量而言，最為經濟。薄膜與流體化結晶床對硬度的去除也受到 pH 及擔體表面積的影響。隨著 pH 及擔體表面積的升高，去除率也跟著上升。

Abstract

In this work, combination of UF membrane and fluidized bed pellet reactor is used to remove hardness from drinking water sources. The idea is to use merit of membrane and fluidized bed pellet reactor to overcome the shortcomings of using these two processes alone for water softening.

The results show that UF alone is not an effective process to remove hardness, due

to the slow kinetic of calcium carbonate precipitation without presenting of pellet. Addition of three different kinds of pellets can lower hardness from 300 to less than 160 mg/L as CaCO_3 , depending on the surface area provided by the pellets and pH. Removal efficiency increases with increasing pH and surface area of pellets in the reactor. HIOP pellet with particle size of about $5\mu\text{m}$ is most attractive due to its small size and high specific surface area.

二、研究緣起與目的

近年來，民眾對於飲用水的滿意度偏低，提昇飲用水水質標準已成為全民共識，其中又以飲用水的可口性與適飲性最能直接被民眾所感受到，當水中硬度過高時便會導致飲用水的可口性與適飲性受到影響，雖然硬度對人類健康之影響並無確切定論，然而由於硬度的存在，用戶燒開水時，易產生白色沉澱物及口感不佳的問題，造成用戶對引用水水質有所疑慮。國內環保署將於民國 92 年把目前飲用水水質標準中硬度標準從現行的 500 降低為 150 mg/L as CaCO_3 。屆時，超過半數的水廠將無法達到此標準。(1)

傳統化學沉降法雖然可有效的去除水中的硬度，但是其產生的污泥及其後續處理所衍生的問題，是使用此方法所須考慮的。對於地狹人稠的台灣，污泥後續處

理的費用，大幅提高了自來水的造價和成本。當自來水的收費標準無法反應造水成本時，採用傳統化學沉降法顯然不合乎經濟效益。流體化結晶床是針對傳統化學沉降法會產生污泥處治問題而發展。然而流體化結晶床的操作及使用並非沒有缺點，例如：由於流體化床的設計、操作不當的情況下，高濃度的懸浮固體(suspended solid)會通過結晶床，而增加後續處理的困擾。(2, 3)

針對國內自來水水事業單位對硬度去除研究之迫切需要，加上國內特有之環境，如用地取得困難及水價結構不合理等，本研究計畫將研究結合薄膜和流體化結晶床之新型處理程序來去除硬度。

本研究計畫之目的為：

(一) 探討結合薄膜和流體化結晶床之新型處理程序對於硬度去除的可行性。

(二) 探討影響本新型處理程序對於硬度去除的參數，如 pH、擔體種類、及擔體所提供的表面積等。

三、研究方法

本研究計劃的硬水軟化設備如圖一所示，本設備包含一個中空式管狀薄膜、四個幫浦、和四個二向或者是三向閥門。所有的幫浦和閥門的開關由定時器控制，幫浦和閥門的開關依據不同程序而定。整各操作流程包括製水程序和反沖洗程序在此不予贅述。

本研究計劃要討論的重點有三大方向：

1. 薄膜本身對硬度去除及其受污泥阻塞程度的探討；2. 擔體種類、濃度及擔體體積與反應槽體積比值對硬度結晶與薄膜阻塞的影響；3. pH 對於硬度結晶的影響。

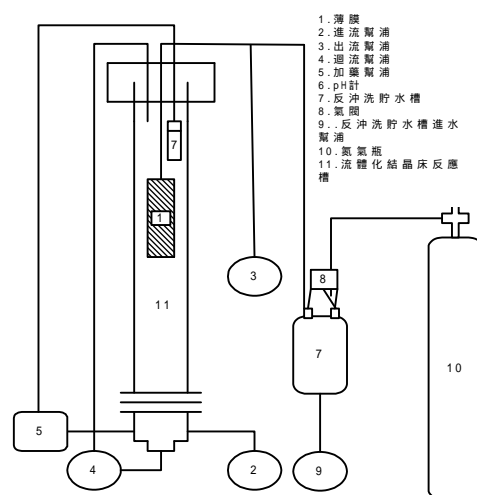


圖 1 硬水軟化(含流體化結晶床與薄膜設備)設備

1. 薄膜對硬度去除及其受污泥阻塞程度的探討

於流體化結晶床中，所加入的大量擔體會因為於流體化結晶床中進行結晶反應而使體積隨著時間的增加而增加，進而對薄膜造成阻塞的影響，由於本實驗所採用的薄膜，其孔徑雖只有 $0.4 \sim 0.04 \mu m$ ，但若水中的懸浮粒子的粒徑與薄膜相當時，有可能會造成薄膜的阻塞。本研究探討於正常的薄膜操作情況下，薄膜對硬度去除及其受污泥阻塞程度。

薄膜的操作包含 30 分鐘的過濾及 15 秒的反沖洗，反沖洗水量控制在回收率為 $92 \pm 1\%$ ，反沖洗水則是利用實驗室中所製造之蒸餾水，並在反沖洗水中添加微量的氯以防止水中微生物在薄膜表面附著生長，由於本試驗之薄膜可承受 $1000mg/L$ 的氯濃度，因此反洗水中的氯並不會造成薄膜在操作時損壞。

本實驗所採用的原水是利用實驗室中的自來水添加適當的硬度而成，硬度包含了 $300 mg/L$ 鈣硬度，試驗 pH 值為 9 和 9.5，此 pH 範圍利用 NaOH 來調整，薄膜的阻塞程度可藉由壓力與時間的變化

值來觀察。

2. 擔體種類 濃度及擔體體積與反應槽體積比值對硬度結晶與薄膜阻塞的影響

由於本實驗將結合流體化結晶床與薄膜來去除硬度，當所加入的擔體所能提供給 CaCO_3 結晶的表面積太小時，所沉澱出來的碳酸鈣將以污泥的型態存在居多，此種情況便需將污泥的後續處理也納入考慮，且污泥也可能對薄膜產生阻塞。所選擇的擔體包含平均粒徑為 0.6mm 的石英砂 0.3mm 的海砂和 2~5 μm 的 HIOP (Heated-iron-oxide particles)，在 pH=9 條件下來進行試驗。理論上，加入的擔體粒徑愈小，則能提供的表面積會愈大，但由於所加入的擔體，有些會懸浮於薄膜管徑內，並在薄膜表面形成泥餅(Cake layer)，因此，擔體濃度與薄膜阻塞的關係也需加以探討。

3. pH 對於硬度結晶的影響

pH 值對於結晶有相當程度的影響，高 pH 雖可去除硬度，但卻會以污泥的型態存在，而非結晶，因此本實驗將探討 pH 對硬度結晶的影響。

四、結果討論

(一) 薄膜對硬度去除及其受污泥阻塞程度的探討

在 pH 9.0 及 9.5 時， CaCO_3 於水中是以過飽和狀態存在，其飽和指標(saturation index)分別為 98 及 282。由於本實驗只利用薄膜（沒有添加擔體）來去除硬度， CaCO_3 的沈澱速率還是相當緩慢。由圖 2 可知出流水中鈣濃度的範圍約在 250-300(mg/L as CaCO_3)之間振盪，調整 pH 值從 9.0 到 9.5 雖能降低溶液中的鈣濃度，但效果並不大。

圖 3 為不同 pH 下薄膜壓力之比較，由

圖中可知，薄膜壓力並沒有因為碳酸鈣的形成而增加。雖然 pH=9.5 的壓力比 pH=9.0 時大，表示溶液中的碳酸鈣確實有增加並對薄膜造成阻塞，但並不嚴重。

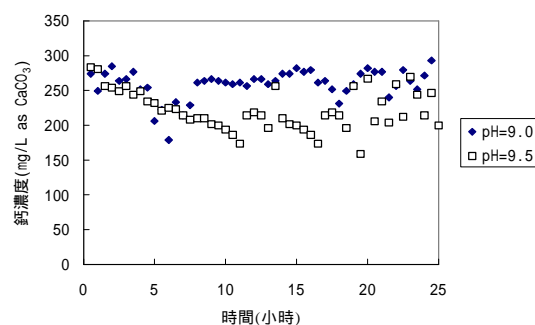


圖 2 未加擔體不同 pH 下鈣濃度之比較

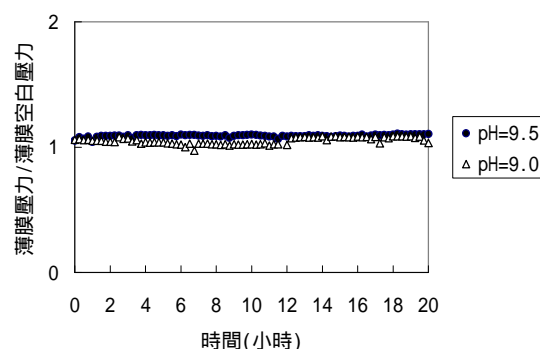


圖 3 未加擔體不同 pH 下薄膜壓力之比較

(二) 擔體的種類、濃度、擔體體積和反應槽體積之比值對硬度結晶的影響：

表 1 為比較擔體的種類、濃度、擔體體積和反應槽體積之比值對硬度結晶的影響之試驗條件。

圖 4 中可明顯的看到，前 10 個小時由於 pH 不穩定及稀釋作用，鈣濃度慢慢上升，在操作時間經過 10 小時後，鈣濃度多在 110~160 間跳動，此時濃度已較先前穩定。三種擔體對於鈣離子的去除效果大同小異，且對薄膜造成的阻塞並不嚴重。值得注意的是，HIOP 的加入量及與槽體體積比值僅約 0.01%，是三種擔體中最經濟的。

圖 5為 HIOP 加入量（例如，不同擔體表面積）對鈣離子去除率的影響。鈣離子的去除率隨著 HIOP 可提供的表面積增加而上升，而對薄膜造成的阻塞並不受 HIOP 濃度的影響。在 HIOP 表面積為 $5\text{m}^2/\text{L}$ 時，出流水的鈣離子濃度大約為 40mg/L as CaCO_3 ，相當於 85% 的去除率。

表 1: 擔體的種類、濃度、擔體體積和反應槽體積之比值

擔體	石英砂	海砂	HIOP
粒徑(mm)	0.6	0.297	0.005
密度(g/cm ³)	2.69	1.86	2.76
加入擔體重(g/L)	498	187	0.33
與槽體體積比值(%)	43	23	0.01
擔體表面積(m ² /L)	2.2	2.4	0.07

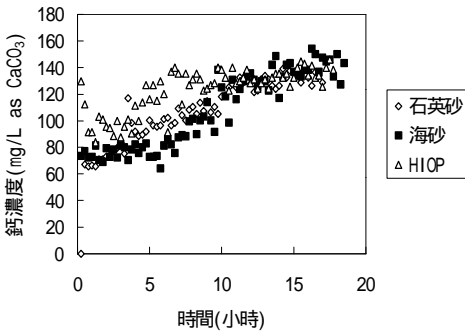


圖 4 不同擔體對水中鈣濃度去除之比較於 (pH = 9.0)

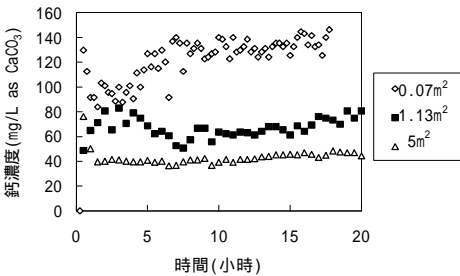


圖 5 不同擔體(HIOP)表面積下鈣離子去除率

(三) pH 對於硬度結晶的影響

表 2 為添加石英砂或 HIOP 於不同 pH

條件下對硬度去除率的比較，硬度的去除率隨著 pH 值的升高而升高。壓力則不受 pH 值影響。

表 2 不同 pH 之去除率

	8.5	9.0	9.5
石英砂	35%	58%	67%
HIOP	44%	58%	73%

五、計畫結果自評討論

研究結果顯示，結合薄膜及流體化結晶床可有效的去除水中硬度，由於結合薄膜對於擔體的選擇更有彈性，本研究中選擇粒徑約為 $5\mu\text{m}$ 的 HIOP 當作擔體，鈣的去除率高達 85%，且可大幅降低所加入的擔體及處理設備的體積。由於本年度的計畫著重於結合程序去除水中硬度可行性研究，研究中以實驗室配置的水樣為主，下年度的計畫將以自然原水探討結合程序去除水中硬度的效率及水中有機物的影響。

六、參考文獻

1. 陳秋楊，史午康，劉延政 "飲用水水質標準總硬度與總溶解固體量合宜濃度之研究"中華民國自來水協會專案計劃。EPA-82-E3-J1-09-03 (1998).
2. 陳怡萱，葉宣顯，賴文亮，蔡木川 流體化結晶床於飲用水之應用，第二十四屆廢水處理技術研討會論文集 (1999).
3. W. D. Harms, Jr., R. B. Robinson, Softening by fluidized bed crystallizers., Journal of Environmental Engineering 118(4), 513-29 (1992).