

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

結合薄膜及流體化結晶床對自來水中硬度去除之研究(2/3)

Combining membrane and fluidized bed reactor to remove hardness(2/3)

計畫編號：NSC 90-2211-E-032-007-

執行期限：90 年 8 月 1 日 至 91 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

計畫參與人員：廖榮志、劉傳崑 研究生 淡江大學水資源及環境工程學系

一、中文摘要

本研究探討結合薄膜與流體化結晶床之新型硬水軟化處理系統，於長時間操作、薄膜製水反沖洗週期長短、及原水中之濁度、自然有機物等對硬度去除效率及薄膜阻塞程度的影響。

結果顯示薄膜製水反沖洗週期長短對於操作薄膜是一項重要的參數，本實驗探討 30 60 分鐘反沖洗一次的濾程發現，30 分鐘反沖洗一次的濾程，壓力並沒有明顯的增高，相對的 60 分鐘反沖洗一次的濾程其壓力比值卻有明顯的升高。相反的，反沖洗週期長短對於硬度的去除效率沒有影響。原水中含有濁度對於水中硬度的去除效率並無太大的影響，根據水中添加 10 NTU、30 NTU 以及未添加濁度的操作條件下，操作 10 小時之後對於硬度的平均去除率分別為 77%、78%以及 82%，對於硬度的去除效率相差不多。其原因是 HIOP 擔體的表面積遠遠的大於濁度的表面積，因此擔體即可提供足夠的表面積與給予水中的碳酸鈣結晶，所以在槽體中含有擔體存在時，濁度的濃度對於硬度的去除就顯得不重要了。當人工原水中含有 0、5 ppm、及 10ppm 的 NOM 時，壓力比值並沒有明顯的上升，由此可知，薄膜表面阻塞的情形並不嚴重，相較之下加入 20ppm NOM 人工原水的操作條件下，在剛開始操作後的一天，壓力比值就有明顯的上升，尤其在操作五天之後，其壓力比值更是呈現有 3 倍之多。硬度的去除效率方面，結果發現水中未加入 NOM 時，硬度的去除效率最好，平均去除率可以達到 86%，對於在人工原水中分別

添加 5、10 以及 20 ppm NOM 的操作條件下，對於硬度的去除率分別為 62%、50%以及 26 %。於 NOM 的去除效率上，對於原水中的 NOM 濃度在 5 20ppm 的範圍內，NOM 的去除率都在 60%左右，代表的是 NOM 中有約 40%的親水性有機物是無法去除的。

關鍵詞：硬水軟化、薄膜、自然有機物

Abstract

This research investigated the effects of long-term operation, membrane filtration cycle, turbidity and natural organic matter (NOM) on the hardness removal efficiency and membrane fouling characteristics of the softening process which combines membrane and fluidized bed pellet reactor into one integrating process.

Our data shown that the membrane was foul severely when the system was operated at 60-minute cycle; while no membrane fouling was observed for the systems with a 30-minute cycle. Hardness removal is independent of membrane operation cycle. Raw water containing turbidity has no impact on hardness removal since the surface area needed for crystallization was provided by HIOP pellets. Addition of NOM (concentration ranges from 0 to 10 mg/L) showed no effect on membrane fouling, however NOM concentration of 20 mg/L has adverse influence on membrane fouling where membrane pressure increased more than three times after 5-day of operation. It was shown that the removal efficiency decreases from 86% to 26% when NOM

concentration increases from 0 to 20 mg/L. However, NOM removal efficiency is around 60% regardless of NOM concentration in the raw water. It is believed that the remaining 40% of NOM in effluent are hydrophilic in nature..

Keywords: softening, membrane, NOM

二、緣由與目的

前一年度的計畫中，我們提出以流體化結晶床結合薄膜處理程序去除水中硬度，藉由薄膜具有固液分離的特性，利用體積小的 HIOP 當作擔體藉以提供較大的反應面積，增加水中碳酸鈣沉澱物結晶在擔體上的機會，以達到去除硬度的目的。

前一年度的結果顯示，流體化結晶床結合薄膜對於去除硬度具有良好的效果，不過操作試驗時間卻只有短短的 2-3 天。去年度的研究也未針對薄膜操作的週期以實驗探討其影響，若是可以延長反沖洗的間隔時間，減少反沖洗的次數，可以增加處理水的產量，但是，相對的這卻可能造成薄膜阻塞嚴重，影響出流水的品質，因此對於濾程時間長短也是本年度研究要探討的項目之一。

此外水中含有自然有機物質（NOM），對於以流體化結晶床結合薄膜程序去除硬度為何影響也是本年度研究要探討的重點，Thompson et al. (1997) [1] 研究自然有機物於硬水軟化程序的去除時發現，沈降的碳酸鈣固體選擇性將疏水性有機物一起移除。然而這些作者並未討論有機物對硬度去除的影響。

當原水中含有濁度時，對於薄膜處理程序可能造成薄膜阻塞，若是以流體化結晶床而言，水中的濁度物質卻可成為提供碳酸鈣沉澱物結晶的擔體，針對這個假設本研究將針對含有不同濁度的原水利用流體化結晶床結合薄膜方式處理之，觀察濁度對於本實驗設備的影響。

根據以上的討論，本研究將針對下列三點做探討：

1. 對於不同操作反沖洗時間下，UF 薄膜阻塞的情形。

2. 在原水中含有濁度的情形下，出

流水水質以及 UF 薄膜阻塞的情形。

3. 水中自然有機物質對於薄膜阻塞及硬度去除的影響。

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。整個操作流程包括製水程序和反沖洗程序在此不予贅述。反應槽體為壓克力材質，其尺寸為長：寬：高 = 38.5 : 18 : 20 (公分)，槽體下放置一個磁石攪拌器，利用磁石攪拌的力量帶動槽體內擔體懸浮在水中。而槽體上方則設有一個溢流口，其目的是當水過多時可由此溢流裝置流出。

本實驗所使用的人工原水中含有 300mg/L as CaCO_3 與 5mg/L 的 NOM。人工原水中的硬度是由實驗室中以自來水及氯化鈣 (CaCl_2) 與碳酸鈉 (Na_2CO_3) 配製而成。因為自來水中本身含有的鈣離子濃度約在 50~60 mg/L as CaCO_3 左右，所以在配製的過程中只增加 240 mg/L as CaCO_3 的鈣濃度，由於自來水中含有的碳酸濃度有限，因此在配製的過程中要考慮提供足夠的碳酸濃度，以便於有足夠的碳酸根離子與鈣離子反應形成碳酸鈣結晶。而人工原水中的 NOM 及濁度分別利用 Aldrich humic acids 及矽藻土配製而成。

實驗的操作條件為：0.5 m^2/L 的 HIOP 擔體，pH9.0，流速為 15ml/min。

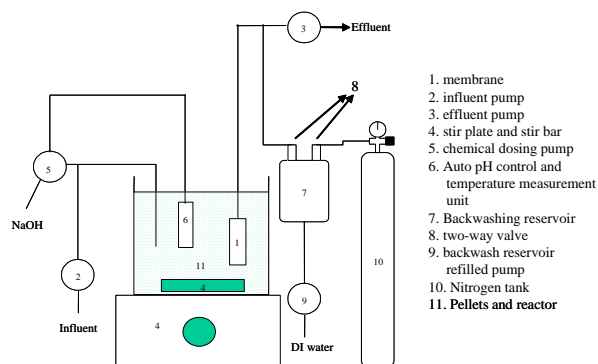


圖 1 結合流體化結晶床與薄膜之硬水軟化設備

四、結果討論

(一) 薄膜製水反沖洗週期長短對於薄膜阻塞及硬度去除的影響

圖 2 顯示薄膜製水反沖洗週期長短與薄膜阻塞的關係圖，由圖中可知，在將近二十三天的實驗中，30 分鐘反沖洗一次(反沖洗時間 6 秒)的濾程，壓力並沒有明顯的增高，於實驗終止前其壓力上升約為 20%。相對的 60 分鐘反沖洗一次(反沖洗時間 12 秒)的濾程其壓力比值卻有明顯的升高，在將近十八天的實驗中，其壓力上升將近 2.4 倍。顯然於後者的操作條件下，薄膜表面形成不可逆積垢，因此無法於反沖洗階段移除。相反的 30 分鐘反沖洗一次的操作條件可有效的避免不可逆積垢的形成。

由於硬度的去除與 pH、擔體面積、及停滯時間有較大關係[2-4]，反沖洗週期長短並不影響硬度的去除效率是可預期的(數據未顯示)。

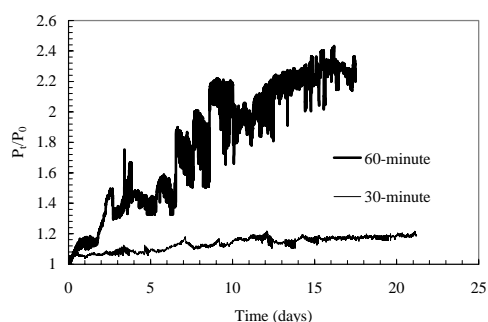


圖 2 反沖洗週期長短對於薄膜阻塞的影響

(二) 含有不同濁度的人工原水對於薄膜阻塞及硬度去除率的影響

圖 3 為有不同濁度的人工原水對於薄膜阻塞及硬度去除率的關係圖。就硬度去除率而言，水中含有濁度與否對於硬度的去除率影響並不大。原水中含有濁度從 0 到 30NTU 的系統之硬度的平均去除率介於 82 到 70%之間。顯然的系統中一開始所加入的 HIOP 擔體已經足夠提供硬度結晶所需的的面積，因此五天的操作中被薄膜攔截的進流水濁度物質所提供的面積比起 HIOP 擔體的面積顯然微不足道。

不同濁度的人工原水對於薄膜阻塞的影響也不大，五天的實驗結束前，三個系統的壓力上升幅度皆小於 20%。

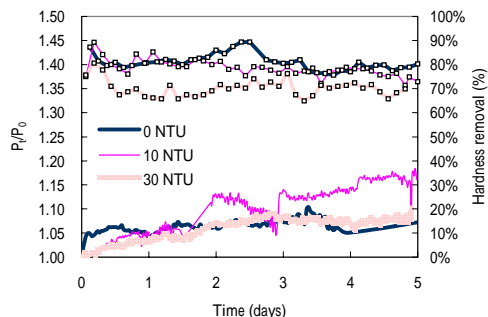


圖 3 原水濁度對於薄膜阻塞及硬度去除的影響

(三) 含有不同 NOM 濃度的原水對於薄膜阻塞及出流水水質的影響

圖 4 為原水中含有不同 NOM 濃度對薄膜阻塞的情形。除了含有 20mg/L NOM 的系統外，其他三個系統五天操作的壓力上升皆小於 20%。相較之下含有 20mg/L NOM 的系統壓力隨著操作時間持續上升，於五天實驗結束前其壓力已經為一開始系統壓力的三倍。

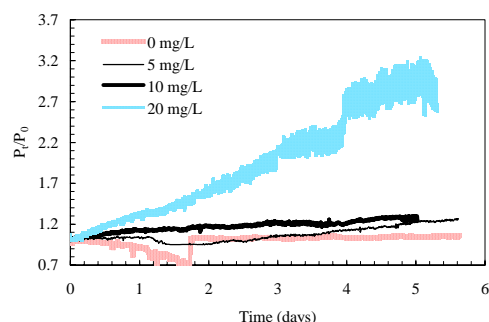


圖 4 原水中有機物濃度對於薄膜阻塞的影響

圖 5 為系統中含有不同 NOM 濃度時的硬度去除效率。由圖中可知硬度去除效率隨著 NOM 濃度的增加而降低。當處理不含 NOM 的原水時，其硬度去除效率高達 85%，然而當處理含有 NOM 濃度為 20mg/L 的原水時，其效率降至 28%。有趣的是 NOM 的去除效率和原水中的 NOM 濃度無關，其去除效率皆大約為 60% (數據未顯示)。根據 Thompson et al. (1997) [1] 研究自然有機物於硬水軟化程序的去除時發現，沈降的碳酸鈣固體選擇性將疏水性有機物一起移除，因此我們推論被去除的 60% 為疏水性有機物，而隨著出流水流出的 40% 為親水性有機物。由於親水性有機物可能與水中的

鈣離子結合，造成鈣離子以碳酸鈣固體沈澱的效率不佳。圖 6 的結果間接證明我們的推論，由圖中我們可以發現出流水中殘餘硬度和殘餘有機物濃度呈線性關係，其 r^2 值高達 0.98，顯示出流水中殘餘硬度無法去除和水中殘餘的有機物濃度有直接的關連。

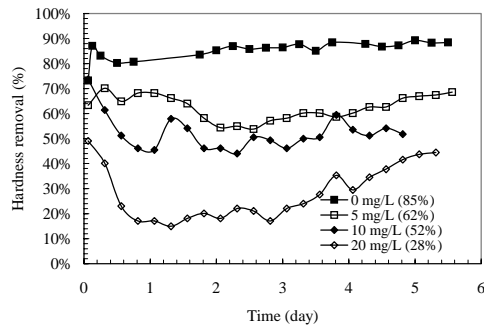


圖 5 原水中有機物濃度對於硬度去除的影響

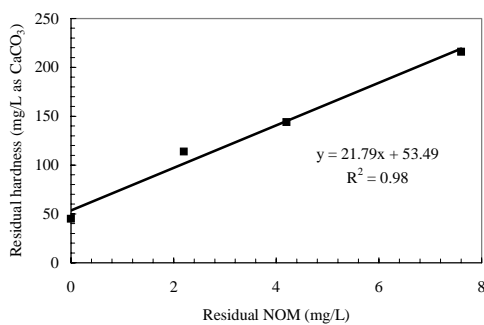


圖 6 出流水中殘餘硬度與殘餘有機物濃度的關係

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，然而硬度的去除效率隨著水中有機物濃度的升高而下降，其原因為水中殘餘的親水性有機物與鈣離子結合，造成鈣離子形成碳酸鈣固體沈澱的效率不佳。此外當水中有機物濃度高達 20mg/L 時，薄膜的阻塞隨著時間而升高。對於有機物含量小於 10mg/L 的原水，每 30 分鐘反沖洗薄膜的操作程序可有效的降低薄膜的阻塞。研究中也發現水中含有高達 30NTU 的濁度對於結合薄膜及流體化結晶床處理程序的硬度去除率及薄膜阻塞影響不大。

下年度的計畫將探討結合程序去除 Mg

硬度的效率及水中磷酸根的影響。除繼續第三年度的實驗研究外，目前本計畫所得結果將於今年六月於美國自來水協會年會發表，也於今年四月將第一年度的實驗結果寫成期刊論文，投稿 Water Research 期刊。目前也正在將本年度（第二年度）的實驗結果撰寫成期刊論文，也將投稿 Water Research 期刊。

六、參考文獻

- [1] Thompson, JD, White, MC, Harrington, GW, and Singer, PC, Enhanced softening: Factors in influencing DBP precursor removal. Journal American Water Works Association, 1997; 89(6): 94-105.
- [2] Li, C-W, Jian, J-C, and Liao, J-C, Integrating membrane and fluidized bed pellet reactor for hardness removal, 2002; Submitted to Water Research.
- [3] Graveland, A, van Dijk, JC, and de Moel, PJ, Developments in water softening by means of pellet reactors. American Water Works Association Journal, 1983; 75(12): 619-25.
- [4] Sluys, JTM, Verdoes, D, and Hanemaaijer, JH, Water treatment in a membrane-assisted crystallizer (MAC). Desalination, 1996; 104(1-2): 135-139.

附件：封面格式

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

結合薄膜及流體化結晶床對自來水中硬度去除之研究(2/3)

Combining of membrane and fluidized bed reactor to
remove hardness(2/3)

計畫類別：■個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2211-E-032-007-

執行期間：90 年 8 月 1 日 至 91 年 7 月 31 日

計畫主持人：李奇旺 助理教授

計畫參與人員：廖榮志、劉傳崑 研究生

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：淡江大學水資源及環境工程學系

中 華 民 國 91 年 5 月 16 日