

以薄膜程序去除水中溶解性有機質之研究(II)

USE OF ULTRAFILTRATION FOR REMOVAL OF DISSOLVED ORGANIC MATTER (II)

計畫編號：NSC 87-2211-E-002-007

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：林正芳 國立台灣大學環境工程學研究所

一、中文摘要

本研究以 GFC (gel filtration chromatography) 及活性碳預處理的方式分離腐植酸，分離後之腐植酸模擬水樣分別進行 UF (ultra-filtration) 薄膜過濾，探討分子量對薄膜過濾之影響。薄膜系統設計為定進流濃度、迴流(recirculation)及結合活性碳吸附等三種操作方式。

GFC 程序將腐植酸區分為 G-1(6,500~22,600 Da)、G-2 (2,200~6,500 Da)、G-3(650~2,200 Da)及 G-4(180~650 Da)等四群組，各群組之定進流濃度及迴流操作實驗顯示，滲流率衰減大致隨腐植酸分子量越大而越嚴重，各群組造成滲流率下降最主要原因均為不可逆積垢，而除 G-1 群組外，其他三群組亦造成濃度極化現象影響滲流率。

活性碳預吸附所去除腐植酸分子量範圍在 650~6,500 Da 間，殘餘腐植酸在進行薄膜過濾實驗時造成相似的滲流率變化，且衰減現象較未分離腐植酸嚴重，與分子量區分腐植酸群組比較可知，由於殘餘腐植酸中分子量大於 6,500 Da 者，佔 TOC 組成百分比增加，應為造成此現象的原因。

以薄膜過濾結合活性碳吸附，可提升腐植酸 TOC、THMFP 去除率，卻無法提升滲流率。

關鍵詞：薄膜技術、中空纖維管、超

微過濾、溶解性有機質、膠體過濾層析

Abstract

The effect of molecular weight of humic acid on ultrafiltration was examined by feeding solution containing humic acid fractionated from gel filtration chromatography (GFC) and pretreated with powdered activated carbon (PAC) pretreatment. The bench-scale UF system was operated in constant humic acid concentration, recirculation, and UF-PAC hybrid modes.

By employing GFC method, samples were fractionated into four groups corresponding to the molecular weight ranges: G-1 (6,500~22,600 Da), G-2 (2,200~6,500 Da), G-3 (650~2,200 Da), and G-4 (180~650 Da). The results indicated that the degree of permeate flux decline almost increased with molecular weight under constant concentration and recirculation operation modes.

The composition of humic acid changed after PAC pretreatment and caused severe permeates flux decline. GFC examination showed that as PAC dosage increased, the percentage of humic acid in 6,500~22,600 Da fraction increased. The highest molecular weight fraction was responsible for the increase in flux decline.

Combination of UF and PAC

adsorption process significantly improved removal efficiency in TOC and THMF, but impaired the permeate flux. The organic matter remained after PAC adsorption had wide molecular weight range and easy to fouling the membrane.

Keywords: ultrafiltration, gel filtration chromatography, PAC pretreatment, humic acid, and fractionation.

二、緣由與目的（或總目標說明）

傳統淨水過程之消毒程序中，自然有機物(NOM)與消毒劑的作用會產生消毒副產物(DBPs)，如三鹵甲烷(THMs)。這些消毒副產物會嚴重影響人體健康，所以在淨水過程中，就必須去除造成消毒副產物的前驅物質(precursors)。腐植質在大部份水體中的比例約佔溶解性自然有機物的 50%，而且是 DBPs 的前驅物質。美國環保署對水中總三鹵甲烷(TTHMs)及五鹵乙酸(HAAs)予以嚴格限制其含量，並進行二階段程序，要求飲用水質更嚴格的標準；故在飲用水標準日益嚴格的情形下，腐植質的去除技術乃為重要的研究課題。

美國環保署之 Information Collection Rule (Pontius, 1993)要求在某些公共設施中(如供給超過 100,000 人，水中含有總有機碳超過 4 mg/L)，須使用粒狀活性碳或薄膜來作消毒副產物前驅物質去除之初步研究；但使用活性碳處理，成本昂貴，因此進行薄膜處理程序的趨勢是值得期待的。此外，操作的簡易、減少積垢提高滲流薄膜的研製，和越來越低廉的成本等因素，都使得薄膜程序在較小的水處理系統中受到全球廣泛的應用。不過，薄膜處理仍未被視為一普及的處理方法，部份是因為尚無法充分瞭解處理過程之原理，包括影響薄膜滲流率與積垢(fouling)、濃度極化

(concentration polarization)的變因，以及滲出水(permeate)之水質(Fu *et al.*, 1994)。

UF 程序係一低壓力驅動的薄膜過濾方式，其處理效率依其 MWCO (molecular weight cut-off) 而有所不同，本研究嘗試探討腐植酸之分子量大小對於 PAC-UF 處理程序的影響，以瞭解哪一部份的分子量範圍的腐植酸係造成薄膜不可逆積垢的主要原因。

三、研究方法

1. GFC 分離程序

本首先利用膠體過濾層析(GFC)將腐植酸分子分離成四個特定的分子量群，分別為 G-1(6,500~22,600 Da)、G-2 (2,200~6,500 Da)、G-3(650~2,200 Da)及 G-4(180~650 Da)等四群組，其裝置示意圖如圖一所示。

2. UF 薄膜結合 PAC 吸附過濾程序

收集不同腐植酸分子量群組之水樣，並調整 TOC 濃度為 5 ppm，進行薄膜過濾實驗(如圖二)，包括迴流、PAC 預吸附、定濃度等不同操作模式，探討處理效率及滲流率衰減情形，並分析過濾前後的水質狀況，以進一步探討影響薄膜過濾的效果，同時評估活性碳對吸附腐植質以及薄膜過濾之效果與影響，表 3.1 所使用 UF 薄膜之性質。

實驗研究項目包括有：

1. 已膠體過濾層析法探討以商用腐植酸為模擬水樣時，腐植酸之分子組成情形、各分子量群組之消毒副產物生成潛能及紫外光吸收度等。
2. 製備不同分子量之腐植酸分子群組，以探討其於薄膜過濾時，滲流水質及滲流率變化情形。
3. 利用電子顯微鏡觀察 UF 表面之薄

膜積垢情形。

4. 探討添加 PAC 吸附劑後，吸附劑與不同分子特性腐植酸溶液對滲流水質、水量的影響。

表一 UF 薄膜之性質

參數	特性
型態	中空纖維膜
材質	帶負電之聚磺胺
標稱 MWCO	100 K Da
長度	28.5 ± 0.5 cm
總表面積	89.5 ± 1.5 cm ²

四、結果與討論

腐植質(humic substance)係為一分子量連續分佈的大分子混合物，且其分子大小會隨溫度及 pH 值等環境之不同而有所改變，因此本實驗利用膠體過濾分離層析法(GFC)的方式決定其外視分子量(apparent molecular weight)，並由大而小分為 G-1 (6,500~22,600 Da)、G-2 (2,200~6,500 Da)、G-3 (650~2,200 Da) 及 G-4 (180~650 Da)等四個群組，結果發現在接近 30 小時的定濃度模式薄膜操作下，G-4 群組造成 25%的滲流率衰減，而 G-1 群組卻造成了 42%的滲流率衰減，結果幾乎證明了大分子量的分子係造成薄膜滲流率下降的主因，但另一方面，較 UF 薄膜之 MWCO 小腐植酸分子量群組亦會造成一定程度的滲流率衰減，因此可推測腐植酸分子和薄膜表面必然產生若干物化反應，導致原本應通過薄膜的小分子 G-4 群組產生積垢現象。

另一方面，未分離腐植酸溶液之滲流率衰減與各群組之實驗結果如圖三所示，結果發現，未分離腐植酸之滲流率叫接近 G-4 群組，其他三組單獨作用下，可對滲流率造成更嚴重的衰減，但在混合的情況下，G-4 群組和薄膜交互作用的結果反而抑制了 G-

1~G-3 群組對於滲流率衰減的影響。

相似的結果亦發生於迴流模式操作程序中，如圖四所示，大分子群組(G-1)造成較大的滲流率衰減。

在添加 PAC 吸附劑共同處理腐植質方面，實驗結果發現，活性碳吸附腐植質分子量的範圍約介於 650~6,500 Da 之間(圖五)，即 G-2 與 G-3 群組間。在迴流模式操作下，經 PAC 吸附過後之腐植酸分子其滲流率衰減程度高達 70%左右，雖然其 TOC 濃度的去除率約可由 50%提昇至 80%，但無論哪一分子量群組的腐植酸溶液，添加 PAC 預吸附後其滲流率衰減程度均大幅增加，實驗結果如圖六所示。

探究其原因可能是因為 PAC 無法吸附主要造成不可逆吸附的 G-1 群組，使得雖然在相同 TOC 濃度(5 ppm)下，但經 PAC 吸附後之腐植酸組成其大分子所佔比例較高，因此導致滲流率的嚴重衰減，Nilson *et al.* (1996)亦證明相似的結果。

五、計畫結果自評

1. 腐植酸分子量差異會造成定進流濃度操作及迴流操作過濾實驗時，有不同的滲流率衰減情形，G-4 群組對滲流率衰減的影響最小。各分子量群組造成滲流率衰減的主要因素均為不可逆積垢，除 G-1 群外，其他群組亦明顯受到濃度極化的影響。
2. 以活性碳預吸附後之腐植酸進行定濃度操作及迴流操作過濾實驗得知，吸附後殘留之腐植酸造成相似之滲流率變化，且較未分離腐植之滲流率低。配合 GFC 鑑定吸附後殘餘腐植酸分子量分佈可知，活性碳主要吸附分子量介於 650 ~ 6,500 Da 之腐植酸。
3. 結合活性碳吸附之操作方式，並無法提升過濾之滲流率，未分離腐植酸、G-1 ~ G-4 群組之滲流率均較迴

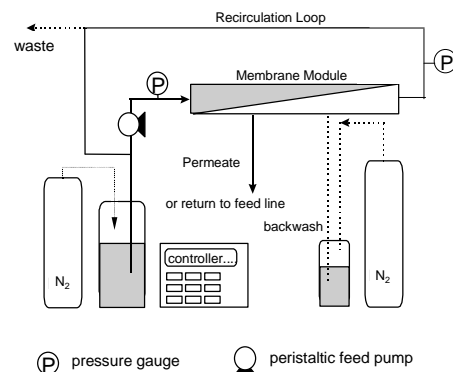
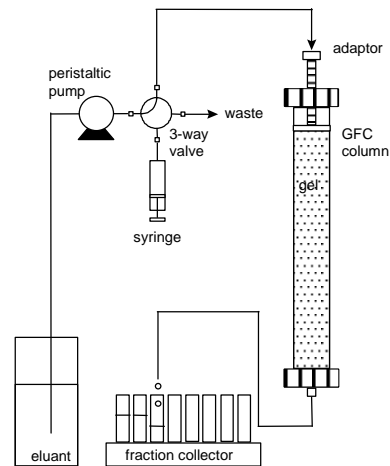
流過濾時減低。

4. 結合處理下，過濾腐植酸之 TOC、THMFP 去除率明顯提升，除 G-1、G-2 群組原即有很高之去除率外，G-3、G-4 群組之 TOC 去除率分別提高 50% 及 20%，對於 THMFP 去除率提升亦有相似之結果。

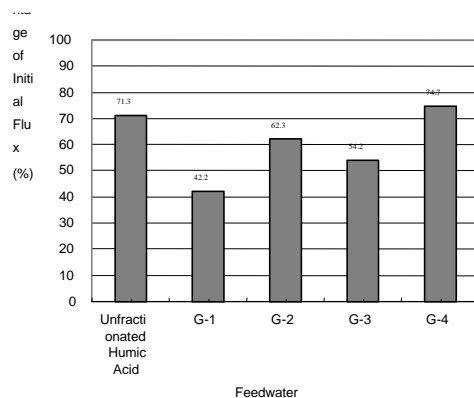
六、參考文獻

1. Alarcon-Herrera, M. T., Bewtra, J. K. and Biswas, N. (1994) Seasonal variations in humic substances and their reduction through water treatment processes. *Can. J. Civ. Engr.*, 21, 173-179.
2. Jacangelo, J. G., Laine J. M., Cummings E. W., and Adham S. S. (1995) UF with Pretreatment for Removing DBP Precursors. *J. Am. Wat. Works. Assoc.*, 87(3), 100-112.
3. Fu, P., Ruiz, H., Thompason, K. and Spangengerg, C. (1994) Selecting Membranes for Removing NOM and DBP Precursors. *J. Am. Wat. Works. Assoc.*, 86(12), 55-72.
4. Nilson, J. A. and Digiano, F. A. (1995) Influence of NOM Composition on Nanofiltration," *J. Am. Wat. Works. Assoc.*, 88(5), 53-66.
5. Pontius, F. W. (1993) Information Collection Rule to Gather Critical Data. *J. Am. Wat. Works. Assoc.*, 85(10), 16-20.
6. Thurman, E. M. and Malcolm R. L. (1981) Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 15(4), 463-466.

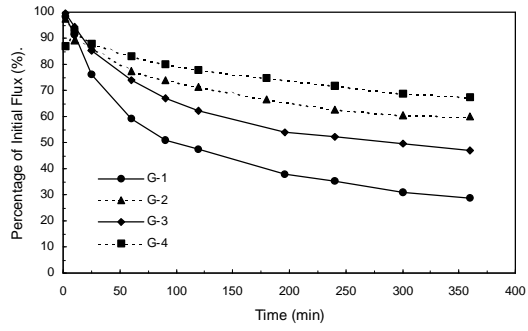
圖一 膠體過濾層析裝置示意圖



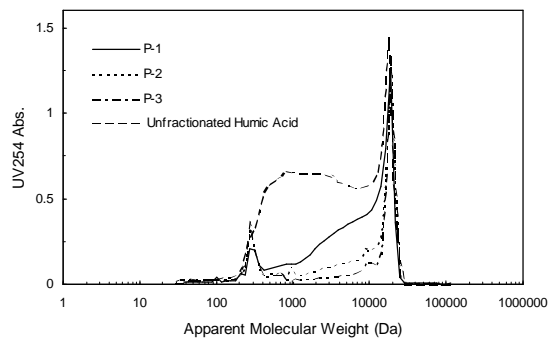
圖二 UF 薄膜系統操作圖



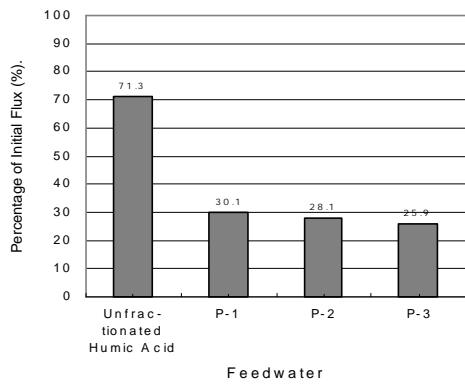
圖三 薄膜滲流率比較圖



圖四 G-1~G-4 群組迴流操作滲流率變化圖



圖五 腐植酸經活性碳預處理後之層析結果



圖六 PAC 預吸附之薄膜滲流率比較圖