

以薄膜程序去除水中溶解性有機質之研究(IV)

USE OF ULTRAFILTRATION FOR REMOVAL OF DISOLVED ORGANIC MATTER (IV)

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-011

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：林正芳 教授 國立台灣大學環境工程學研究所

一、中文摘要

本研究針對腐植酸之官能基特性對於UF與粉狀活性碳(PAC)預吸附-UF程序處理效率的影響。

實驗以FT-IR光譜分析PAC預吸附-UF過濾程序對於腐植酸官能基的影響，發現羧基(carboxyl group)相對於其他官能基而言，較不被PAC所吸附且在低EC值條件下容易通過UF薄膜。而腐植酸官能基之顯著物化性質即為帶電性的不同，因此調查腐植酸pH值與EC值的影響，結果指出低pH值與高EC值之腐植酸水樣會造成較嚴重的滲流率衰減，且主要為不可逆積垢的影響。

二級胺陰離子交換樹脂與DEAE陰離子交換樹脂將腐植酸溶液依羧基與酚基含量分成不同水樣，分別進行薄膜過濾實驗，結果發現羧基含量愈多的水樣，其薄膜滲流率會隨著EC的增加而產生愈嚴重的衰減，而羧基含量少水樣的膜面不可逆積垢較少且較不會因PAC預吸附而產生更嚴重的滲流率衰減，PAC預吸附對於腐植酸TOC與THMFP的去除有明顯的幫助。

Abstract

The objective of this work is placed on understanding the role of humic acid's functional groups on UF and PAC-UF performance.

To isolate humic acid fractions bearing carboxylic functional groups from phenolic functional groups, a

secondary amine anionic exchanger resin and DEAE anionic resin were employed for this purpose. The secondary amine anionic exchanger resin is able to bind the humic acid fractions with phenolic groups. The DEAE anionic resin can react with the carboxylic group of a humic acid. The isolated humic acid fractions were examined for identifying various functional groups with the use of FTIR and a set of acid-base titration. With these two different resins, carboxyl-containing fractions can be separated from the phenol-containing fractions. The isolated humic acid fractions were subject to the UF performance evaluation in terms of flux and water quality. Two different membrane materials, hydrophobic polysulfone (PS) and hydrophilic regenerated cellulose acetate (CA) were selected for UF experiments in this study.

Solutions with carboxylic group dominated humic acids caused the worst flux decline. The situation was adversely affected by the presence of high EC. On the other hand, solutions with phenolic group dominated humic acid exhibited less membrane fouling and were not profoundly affected by the presence of high EC.

Membrane flux decline was not improved significantly with the help of PAC in PAC-UF operation. However, the permeate flux of solutions with less carboxyl groups doesn't tend to cause additional flux decline.

二、研究緣起與目的

近年來薄膜科技應用於淨水程序受到廣泛的關注與討論，日本厚生省於西元 1991-1993 完成了薄膜科技應用於淨水程序的研究 (Membrane AquaCentury 21, MAC21)，達成小規模淨水廠應優先採用薄膜程序的結論，1994 年展開之 NEW MAC21 研究計畫更嘗試將薄膜程序廣泛應用於所有淨水廠，以取代傳統的淨水程序，期符合日趨嚴格的自來水標準(Kunikane *et al.*, 1998)。

與傳統淨水程序比較，薄膜程序具有以下幾項優點：(1)有效提昇水質，(2)節省空間且可置於室內，不受氣候影響，(3)易於操作與維護，(4)易於擴充產能，具工程彈性，(5)節省化學藥劑用量及減少污泥產量(Nakastuka *et al.*, 1996)。此外，傳統的淨水程序中，為達到消毒及殘留餘氯等目的，加氯是必要的程序。然而餘氯與水中的腐植質(humic substance)作用會產生消毒副產物(DBPs)，包括三鹵甲烷(THMs)、含鹵乙酸(HAAs)等，皆會對人體健康造成不良的影響。故美國環保署所擬定的 D/DBP Rule 中，擬以兩階段的方式，將飲用水中所含三鹵甲烷及含鹵乙酸的水質標準加以嚴格規範。美國 Information Collection Rule 要求在公共設施中水中含有總有機碳超過 4 mg/l 時須使用粒狀活性碳或薄膜來去除消毒副產物之前驅物質。

薄膜科技應用於淨水程序所遭遇最主要的問題，乃是薄膜滲流率會隨著操作時間而減少，導致薄膜使用壽命減短並增加設備成本，因此如何在兼顧水質的要求下，提昇薄膜之單位水處理量，即成為一重要課題，許多研究指出，薄膜表面之可逆及不可逆積垢與濃度極化現象係造成薄膜滲流率衰減的主要原因(Pirbazari *et al.*,

1992)。而腐植質等水中天然有機物(NOM)於薄膜表面的吸附沈積已被證明為造成膜面不可逆積垢的原因(Crozes *et al.*, 1993; Khatib *et al.*, 1997; Hong and Menachem, 1997; Thorsen *et al.*, 1998)。因此腐植質之物化特性與 UF 薄膜本身特性間之相互關係，及其對於膜面不可逆積垢生成的影響，即成為探討薄膜積垢的主要課題。而若能利用一預吸附的方式將此造成薄膜積垢的腐植質積垢因子先行去除，同時也協助薄膜去除部份污染物，則可同時提高薄膜之處理效率並延長薄膜使用壽命，達到水質水量兼顧的淨水目的。此即為 PAC-UF 程序的基本工程概念。

許多研究針對腐植質之分子量特性、親疏水特性(Nilson and DiGiano, 1996; Lin *et al.*, 1999)，探討其對於 PAC 預吸附及 UF 薄膜過濾之影響，發現 PAC 預吸附會對 UF 薄膜之滲流率產生不良的影響，且許多分子量小於 UF 薄膜之 MWCO(molecular weight cutoff)的腐植質分子反而容易吸附沈積於薄膜表面造成不可逆積垢(Nilson and DiGiano, 1996)，因此懷疑可能是因為腐植質本身之帶電性質，是造成此膜面不可逆積垢的主要原因，本研究嘗試由腐植酸官能基特性(帶電特性)角度，探討其對薄膜過濾的影響，期能進一步瞭解造成薄膜不可逆積垢的原因，增加薄膜淨水處理的效率。

三、研究方法

實驗利用一系列酸鹼滴定的方式決定腐植酸中之各主要含氧官能基的含量，並以 FT-IR 做為各官能基量測之定性工具，量測在 PAC-UF 程序中各不同階段腐植酸官能基的變化。

實驗將 pH 值分別為 4、7、10；EC 值為 10、1,500、10,000 $\mu\text{mho/cm}$ 之腐植酸溶液進行 UF 薄膜過濾實驗，以瞭解腐植質帶電特性對於 UF 薄膜過濾的影響。

二級胺陰離子交換樹脂($R_2-N^+Cl^-$)在溶液 pH 值等於 7-8 時，對於腐植酸中酚基(phenolic group)具有強烈的親和力而產生吸附鍵結的現象(Thurman, 1986)，而當溶液 pH 值為 13 時則會從樹脂上脫附下來，因此可將其用以分離腐植酸溶液中之酚基，實驗利用管柱分離的方式，調整通過管柱之腐植酸水樣的 pH 值等於 7，使溶液流經管柱，後以 NaOH 溶液(pH = 13)進行沖提，後以酸鹼滴定的方式判斷腐植酸於吸附前後羧基與酚基含量的變化以確定管柱分離的效果。

實驗另設計一套膠體吸附分離程序以減少甚至去除腐植酸中之羧基，實驗假設 pH 值為 7.5-8.0 時腐植酸中之 $R-COOH$ 應完全解離為帶負電性的 $R-COO^-$ ，而其他如 phenolic group 等官能基均尚未解離，因此可利用一帶正電的陰離子交換樹脂($R_3-N^+Cl^-$)，將腐植酸中之 $R-COO^-$ 進行帶電吸附與離子交換的作用而去除腐植酸中之羧基，為避免腐植酸分子可能與膠體間產生除離子交換反應以外的非專一性吸附，實驗需進行一等溫動力吸附實驗，以決定需添加多少膠體、吸附多久時間會有最好的羧基去除效果，而其他官能基所受的影響最小，利用 FT-IR 光譜分析與酸鹼滴定的方式決定腐植酸中各官能基的變化來判斷腐植酸中羧基去除的效果。

將經過二級胺陰離子交換樹脂與 GASP 程序分離官能基後的腐植酸溶液進行 PAC-UF 薄膜過濾實驗，以觀察不同比例官能基含量之腐植酸進流液對於薄膜過濾效果的影響，並將各結果進行交叉比較。

藉由量測 TOC 濃度、THMFP 等水質參數量測 UF 薄膜對於腐植酸溶液的處理效率，並透過單位時間滲出水量的收集，觀察薄膜滲流率的變化(如圖一)，此外，透過濃縮液放流、反沖洗等步驟，計算膜面不可逆積垢的影響。

四、結果討論

以 FT-IR 光譜分析腐植酸於 PAC-UF 程序中各階段官能基的變化，可發現腐植酸中羧基含量比例會隨 PAC 預吸附與 UF 薄膜過濾而增加，推測羧基相對於其他官能基而言較不會被 PAC 所吸附且會通過 UF 薄膜。而 pH 值愈低、EC 值愈高的腐植酸進流液會造成愈嚴重的薄膜滲流率衰減，主要皆為膜面不可逆積垢的影響，此係由於 pH 低的腐植酸之負電性較弱，導致其與帶負電性 UF 薄膜間之電斥力屏障較小而易產生吸附現象(如圖二)。

透過二級胺陰離子交換樹脂將腐植酸中羧基與酚基分離，結果發現酚基含量比例較高之腐植酸水樣，其單位 TOC 的 THMFP 較高，而與酚基含量的多寡呈正比的關係。

觀察未分離腐植、羧基多與酚基多水樣在不同 EC 值條件下之薄膜滲流率衰減情形，可發現羧基含量較多的水樣之薄膜滲流率，較易受到 EC 值的增加而產生最嚴重的衰減，而當 EC 值較低時，羧基含量多水樣之薄膜殘餘滲流率最高，而酚基多之水樣最低，但隨著 EC 值的增加，此趨勢即顯現相反的趨勢(如圖三)，故推測當腐植酸中羧基含量比例愈高時，其所受因 Na^+ 離子增加所產生電性中和與電雙層壓縮現象愈明顯，造成整體分子團負電性降低，而與帶負電的薄膜間之電斥力屏障減小故易產生吸附作用，此係造成薄膜滲流率衰減的主要原因。三種水樣於 PAC 預吸附迴流操作之薄膜殘餘滲流率趨勢大致與迴流操作相同，但羧基含量較少的 EL 水樣於 PAC 預吸附前後，其薄膜滲流率衰減卻差異不大，不像其他水樣會產生嚴重的滲流率衰減。

陰離子交換樹脂吸附分離程序無法完全將羧基去除，僅能達到羧基含量比例於吸附前後不同的效果，而羧

基含量比例較少、酚基比例較多之腐植酸水樣，其單位 TOC 之 THMFP 較高。將不同羧基比例含量的腐植酸進流液進行薄膜過濾程序，結果發現羧基含量少之腐植酸進流液所造成之薄膜不可逆積垢較少，而羧基含量較少之水樣，無論在高低 EC 值的條件下，PAC 預吸附均不會對薄膜滲流率衰減產生不良的影響。

五、計畫結果自評

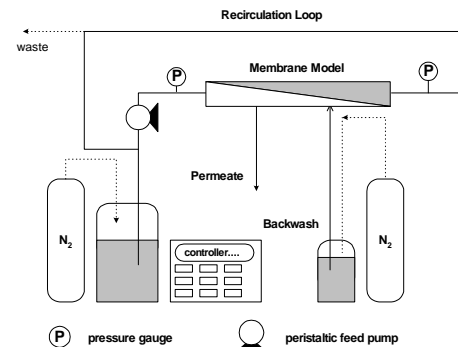
腐植酸物化性質與薄膜間之相互吸附關係係造成薄膜積垢的主要原因，而本研究證明腐植酸之羧基對於薄膜積垢現象有相當程度的影響，且溶液之 pH 值 EC 值亦佔重要的地位，後序研究應可針對不同預吸附劑，探討其對於腐植質 TOC 與積垢物質的去除率影響，與 UF 薄膜間之相互關係，期能找到一理想的預吸附劑與 UF 薄膜，以達到 PAC-UF 程序之兼顧水質與水量，又能延長薄膜使用壽命的目的。

六、參考文獻

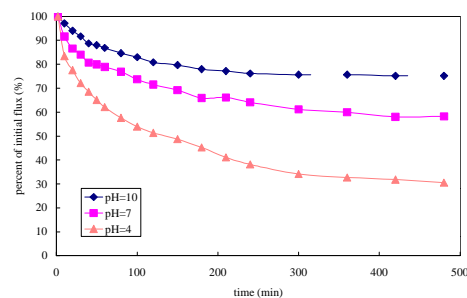
- (1) Duguet, G. M. and Mallevalle, J. (1998). Influence of natural organic matter on water treatment, *Water Supply*, **16**(1/2), 504-509.
- (2) Hong, S. K. and Menachem, E. (1997). Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling on nanofiltration membranes. *J. Mem. Sci.*, **132**(2), 159-181.
- (3) Khatib, K., Rose, J., Barres, O., Stone, W., Bottero, J. Y. and Anselme, C. (1997). Physico-chemical study of fouling mechanisms of ultrafiltration membrane on Biwa lake (Japan). *J. Mem. Sci.*, **130**(1-2), 53-62.
- (4) Laine, J. M. (1998). Membrane technology and its application to drinking water production. *Water*

Supply, **16**(1/2), 318-322.

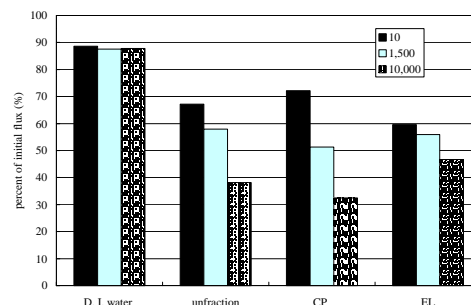
- (5) Lin, C. F., Huang, Y. J. and Huo, O. J. (1999). UF Processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment. *Wat. Res.*, **33**(5), 1252-1264.
- (6) Thurman, E. M. (1986). ORGANIC GEOCHEMISTRY OF NATURAL WATER. *Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk publishers, Dordrecht.*



圖一 薄膜系統簡圖



圖二 腐植酸 pH 值對薄膜滲流率的影響



圖三 不同官能基水樣在不同 EC 值條件下薄膜滲流率變化情形