

逢 甲 大 學
環 境 工 程 與 科 學 學 系
碩 士 論 文

高級淨水程序應用於造紙工業二級放
流水回收再利用之研究

Reclamation and Reuse for Secondary
Effluent of the Paper-mill Industry using
Advanced Treatment Processes

指導教授：吳俊哲

研 究 生：張博雅

中 華 民 國 九 十 三 年 七 月

摘 要

由於全球水資源已開始減少，工業廢水回收再利用漸漸受到關注，尤其在乾旱地區。造紙工業一向是以高用水量著稱，可用高級處理技術處理管末廢水。本研究主要在探討造紙工業之二級處理放流水，經各種不同高級處理程序之水質變化與未來再利用之方向。實驗以位於台灣中部的正隆紙廠之二級放流水為模擬之對象。實驗先以混凝(PACI 50 mg/L)及砂濾(無煙煤+石英砂)做前處理，分別再經由 UF 薄膜過濾後續接臭氧氧化處理及 RO 逆滲透過濾後續接 EDI 電透析等不同的處理程序。而水質特性之變化則包括濁度、有機物、溶解性無機鹽及金屬離子等。

實驗中使用相同材質(Regenerated Cellulose)不同孔徑(MWCO 30k 及 1k Da)UF 薄膜測試其對該紙廠二級放流水之適用性，結果顯示，砂濾後經 30k 薄膜之濾液續接 1k 薄膜進行串聯過濾，其水質特性與流通量皆未比砂濾後直接經 1k 薄膜之濾液佳，故後續的實驗決定經砂濾後逕行以 1k 之 UF 薄膜處理。正隆紙廠二級放流水以 PACI 50 mg/L 進行混凝實驗，發現其對於濁度、COD 及凱氏氮均有不錯的去除效果；對於該紙廠以混凝及砂濾前處理後續以 UF 薄膜處理之水，當臭氧劑量達 550 mg/L 時，其濾液中有機物質(TOC)有 70 % 的去除效果；於 90 psi 下，CSM RO 薄膜處理已經過混凝及砂濾前處理後之水樣，可將 TOC 降至無法偵測的範圍；由於 RO 處理後之濾液中仍有高濃度的金屬離子，當 EDI 電透析設備之操作條件控制在 12 A 及 18 psi 下之可去除水中大部分金屬離子。

就本實驗之基本水質分析項目而言，正隆紙廠二級放流水可直接用於廁所沖洗用水，若要應用於灑水用水及限制性景觀用水，只要將二級放流水再經過混凝及砂濾裝置即可；若紙廠二級放流水經前處理後續接 UF-臭氧，其處理後之再生水可應用於非限制性景觀用水與鍋爐用水；造紙二級放流水經混凝、砂濾前處理後續 RO 處理的再生水，可考慮再利用於注入地下水體、灌溉用水、飲用水水源及工業用冷卻用水；另外，若是後續增加 EDI 處理程序，其再生水或許可符合飲用水水質標準及自來水水質標準，可考慮將其取代自來水成為工業製程的水源或是非飲用性的自來水水源。

關鍵詞：造紙工業、回收再利用、UF 薄膜、臭氧、逆滲透、電透析

Abstract

Due to the emerging shortage of water resource worldwide, the reclamation and reuse of wastewater discharged from the industries has increasingly attracted more attention especially for the drought area. Pulp and paper mill known as its high water demand is essentially a good demonstration to use the advanced treatment of pipe-end wastewater with contemporary reclamation techniques. In this study, the aim of using advanced treatment processes to treat the secondary effluent of Cheng-Long pulp and paper manufacturer located in central Taiwan is to evaluate the change of wastewater characteristics of secondary effluent and assess their potential utilization for water recycle. Coagulation by poly aluminum chloride (PACl) and sand filtration by the composite filter media of anthracite and quartz sand were employed as a pre-treatment unit to facilitate the subsequent operation of advanced treatment processes including ultrafiltration (UF) plus ozonation and reversed osmosis (RO) plus electrical dialysis ionization (EDI). In addition, the chemical analyses of water quality used in this research are turbidity, organics, dissolved inorganics, and metal ions.

Using different molecular weight cut-off (MWCO) at 30k and 1k ultrafiltration to test the filtration flow flux and water quality for the secondary effluent, it is found that series of operation by 30k and 1k UF filtration would not gain more profit on water quality and flow flux comparing with direct filtration at 1k MWCO. The significant removal of turbidity, chemical oxygen demand, and Kjeldahl nitrogen are obtained while applying 50 mg/L of PACl as coagulant. Throughout the processes of coagulation, sand filtration, ultrafiltration at 1k MWCO, and ozonation dosed at 550 mg/L would reduce total organic carbon for more than 70 percent. However, total organic carbon can be completely removed using the processes of coagulation, sand filtration, and reverse osmosis operated at the inter-membrane pressure of 90 psi. Since the filtrate after reverse osmosis process still has higher concentration of ions such as sodium, zinc, chromium, lead, copper, iron, and chloride ions, EDI process operated at 12 ampere and 18 psi pressure was demonstrated to be able to effectively enhance the removal of these ions from the reclaimed wastewater.

Upon considering the reuse of reclaimed wastewater, the secondary wastewater pre-treated by coagulation and sand filtration could be directly applied to restricted horticultural purposes and landscape irrigation. If addind 1k ultrafiltration and 550 mg/L ozonation, the reclaimed wastewater could be used by unrestricted landscape irrigation and industrial boiler feed water. Further treatment by RO process could be utilized for groundwater recharge, agricultural irrigation, cooling-system make-up water, and water resource supplement. While using EDI process the reclaimed wastewater would be able to directly or partially replace the fresh water of industrial manufacturing processes or non-drinking water resource.

Keywords : Paper-mill Industry, Reclamation and Reuse, Ultrafiltration, Ozone, Reversed Osmosis, Electrical Dialysis Ionization

目 錄

摘 要	
Abstract	
目 錄	
表 目 錄	
圖 目 錄	
第一章 前言與動機	1
1-1 前言	1
1-2 研究動機	2
第二章 文獻回顧	3
2-1 水回收再利用	3
2-1-1 水回收再利用之相關規範	3
2-1-2 水回收再利用之實例	10
2-1-2-1 國內	10
2-1-2-2 國外	11
2-2 造紙工業	13
2-2-1 概述	13
2-2-2 造紙業污染源	13
2-3 水回收處理之相關技術	17
2-3-1 混凝	17
2-3-1-1 混凝原理	17
2-3-1-2 混凝劑	18
2-3-1-3 混凝應用實例	19
2-3-2 薄膜	20
2-3-2-1 薄膜原理與機制	20
2-3-2-2 薄膜構造與材質種類	27
2-3-2-3 薄膜之操作條件暨積垢條件	31
2-3-2-4 薄膜應用實例	36
2-3-3 臭氧	36
2-3-3-1 臭氧之基本物理、化學性質	36
2-3-3-2 臭氧與有機物的反應機制	38
2-3-3-3 臭氧應用實例	42
2-3-4 逆滲透	43
2-3-4-1 逆滲透原理	43
2-3-4-2 逆滲透應用實例	44
2-3-5 電透析	45
2-3-5-1 電透析原理	45

2-3-5-2	電透析應用實例	47
3-1	實驗材料與設備	49
3-1-1	混凝試驗.....	49
3-1-2	砂濾試驗.....	49
3-1-3	UF 薄膜設備	49
3-1-4	臭氧裝置.....	50
3-1-5	RO 逆滲透系統.....	52
3-1-6	EDI 電透析設備	53
3-2	實驗方法	55
3-2-1	實驗流程.....	55
3-2-2	砂濾實驗.....	57
3-2-3	混凝實驗.....	57
3-2-4	薄膜處理實驗	57
2-2-4-1	基本流通量測定	57
2-2-4-2	薄膜長時間操作積垢測試實驗.....	57
3-2-5	臭氧氧化實驗	58
3-2-6	SDI 測量實驗.....	59
3-2-7	RO 逆滲透之實驗	59
3-2-8	EDI 電透析之實驗	59
3-2-9	分析方法	60
3-2-9-1	水質分析儀器.....	60
3-2-9-2	水質分析方法.....	60
第四章	結果與討論	63
4-1	正隆造紙廠二級放流廢水基本水質分析	63
4-2	預備實驗	65
4-2-1	UF 薄膜	65
4-2-1-1	基本流通量特性試驗	65
4-2-1-1.1	DI Water.....	65
4-2-1-1.2	正隆造紙廠二級放流廢水.....	67
4-2-1-2	經不同 MWCO 之 UF 薄膜的水質比較.....	69
4-3	混凝處理	71
4-4	混凝後結合砂濾處理	74
4-5	高級處理技術.....	75
4-5-1	UF 薄膜處理與臭氧氧化.....	75
4-5-1-1	UF 薄膜.....	75
4-5-1-2	臭氧氧化處理	80
4-5-1-3	水質特性之比較	81
4-5-2	RO 逆滲透與 EDI 電透析處理	83

4-5-2-1	SDI 薄膜積垢指數	83
4-5-2-2	RO 逆滲透	85
4-5-2-2	EDI 電透析	92
4-5-2-3	水質特性之比較	98
4-6	整體污染物去除效果	102
4-6-1	回收技術對污染物去除率之比較	102
4-6-2	回收水再利用方向之探討	104
第五章	結論與建議	110
5-1	結論	110
5-2	建議	111
參 考 文 獻	112



表 目 錄

表 2-1	美國 EPA 公佈都市廢水再利用之準則	4
表 2-2	美國加州對各種水再利用之水質需求	5
表 2-3	美國佛州對各種水再利用之水質需求	6
表 2-4	WHO 建議廢水用於農業之微生物準則	7
表 2-5	三種不同機構對灌溉回收水質微生物含量比較	8
表 2-6	世界各國廢水回收灌溉水質許可標準之比較表	9
表 2-7	歐陽教授建議之再生用水水質標準	10
表 2-8	紙廠製漿/造紙製程之廢水來源	15
表 2-9	某造紙工業粗紙之廢水水質特性	16
表 2-10	各種薄膜程序之過濾機制	21
表 2-11	阻塞物對 RO 薄膜之影響及對策	25
表 2-12	各種薄膜分離技術之比較	26
表 2-13	四種主要模組之基本特性比較表	29
表 2-14	薄膜積垢現象與 SDI 及界達電位之關係	35
表 2-15	臭氧基本特性	39
表 2-16	高級處理系統特性之比較	48
表 3-1	臭氧設備相關儀器基本資料	50
表 3-2	RO 薄膜基本資料表	52
表 3-3	EDI 電透析裝置基本資料	53
表 3-4	使用分析儀器設備	60
表 3-5	基本水質檢驗方法	62
表 4-1	紙廠基本水質特性	64
表 4-2	氧化時間、劑量與 TOC 濃度降解之關係	80
表 4-3	造紙二級放流廢水經不同處理流程後之 SDI 值變化	84
表 4-4	原水濃度至不同流程之污染總去除率	103
表 4-5	C、D 與 E 流程可再利用之方向	106
表 4-6	再生水水質與國內各項水質標準之比較	107
表 4-7	再生水水質與國內各項水質標準之比較(續)	108
表 4-8	D 流程 E 流程與自來水 地下水之比較	109

圖 目 錄

圖 2-1	(a) 垂直過濾 (b) 水平過濾之進行方式	20
圖 2-2	薄膜與粒徑之比較.....	22
圖 2-3	4 種 RO 薄膜型體構造	28
圖 2-4	醋酸纖維膜之分子結構式.....	30
圖 2-5	聚磺膜之分子結構式	31
圖 2-6	濃度極化的反應機制簡圖.....	33
圖 2-7	SDI 之裝置示意圖	34
圖 2-8	臭氧共振結構圖	37
圖 2-9	臭氧與水中有機物之反應機制.....	41
圖 2-10	臭氧在水中分解路徑	42
圖 2-11	逆滲透之原理	44
圖 2-12	電透析法的原理	46
圖 3-1	臭氧氧化反應裝置.....	51
圖 3-2	RO 逆滲透系統	53
圖 3-3	EDI 電透析系統.....	54
圖 3-4	預備實驗	55
圖 3-5	實驗基本流程.....	56
圖 4-1	正隆二級處理放流廢水有機物分子量分佈圖	65
圖 4-2	UF 薄膜(MWCO 30 k Da)流通量之基本特性	66
圖 4-3	UF 薄膜(MWCO 1 k Da)流通量之基本特性	66
圖 4-4	UF 薄膜(MWCO 30 k Da)流通量隨操作時間之變化曲線.....	68
圖 4-5	UF 薄膜(MWCO 1 k Da) 流通量隨操作時間之變化曲線.....	68
圖 4-6	砂濾後經不同 MWCO 之 UF 薄膜的流通量狀況	70
圖 4-7	砂濾後經不同 MWCO 之 UF 薄膜的水質狀況.....	70
圖 4-8	改變混凝劑加藥量後之濁度變化	72
圖 4-9	二級放流廢水經三種混凝劑混凝後之水質變化	72
圖 4-10	二級放流廢水經三種混凝劑混凝後之流通量變化	73
圖 4-11	原水經混凝、砂濾後之水質變化	74
圖 4-12	UF 薄膜長時間操作之流通量隨時間變化圖	76
圖 4-13	UF 薄膜操作 0 小時之表面 SEM 照片(10000X).....	77
圖 4-14	UF 薄膜操作 30 小時之表面 SEM 照片(10000X).....	77
圖 4-15	UF 薄膜操作 90 小時之表面 SEM 照片(10000X).....	78
圖 4-16	UF 薄膜操作 120 小時之表面 SEM 照片(10000X).....	78
圖 4-17	UF 薄膜操作 120 小時之 EDS 圖譜	79
圖 4-18	臭氧劑量與水中 TOC 降解之關係.....	81
圖 4-19	混凝、砂濾、UF 及臭氧處理後氨氮與凱氏氮之變化情形	82

圖 4-20	混凝、砂濾、UF 及臭氧處理後 TOC 與 COD 之變化情形	82
圖 4-21	兩種 RO 薄膜改變操作壓力後濾液與濃縮液之流量變化.....	85
圖 4-22	兩種 RO 薄膜改變操作壓力後濾液之導電度變化	86
圖 4-23	兩種 RO 薄膜改變操作壓力後濾液之水質變化	88
圖 4-24	RO 薄膜長時間操作之流通量隨時間變化圖.....	89
圖 4-25	RO 薄膜長時間操作之產水量隨時間變化圖.....	89
圖 4-26	RO 薄膜操作 0 小時之表面 SEM 照片(10000X).....	90
圖 4-27	RO 薄膜操作 30 小時之表面 SEM 照片(10000X).....	90
圖 4-28	RO 薄膜操作 30 小時之 EDS 圖譜.....	91
圖 4-29	濾液於 14 psi 下經 EDI 流程之導電度變化	93
圖 4-30	濾液於 14 psi 下經不同電流處理後之流量變化.....	93
圖 4-31	14 psi 下濾液經不同電流處理後之水質變化	94
圖 4-32	濾液於 12 A 下經 EDI 流程之導電度變化.....	96
圖 4-33	濾液在不同壓力下經 12 A 處理後之流量變化	96
圖 4-34	濾液在不同壓力下經 12 A 處理後之水質變化	97
圖 4-35	混凝、砂濾、RO 及 EDI 處理後導電度與總鹼度之變化情形...	99
圖 4-36	混凝、砂濾、RO 及 EDI 處理後氨氮與凱氏氮之變化情形	99
圖 4-37	混凝、砂濾、RO 及 EDI 處理後 TOC 與 COD 之變化情形 ...	100
圖 4-38	混凝、砂濾、RO 及 EDI 處理後 Cl^- 與 SO_4^{2-} 之變化情形.....	100
圖 4-39	混凝、砂濾、RO 及 EDI 處理後金屬離子之變化情形.....	101

第一章 前言與動機

1-1 前言

地球生態圈中水所佔的比例有 70 %，約有 14 億 km^3 的水量，但其中僅有 2.5 % 為淡水，而淡水中又有 69 % 凍結在南北極的冰冠中，地下水佔了約 30 %，其餘可供人類使用的水量僅佔全球水資源的 3 % 不到，可利用率相當低。台灣雖然四面環海，但水資源的缺乏程度卻高居世界第 18 名，儘管台灣年降雨量平均值為世界平均值的 2.6 倍，但由於河川過短、山坡過高的地理環境，使得絕大多數的降雨自然流失，可被利用水量的平均值僅佔世界值的六分之一至七分之一，因此水資源的充分利用已是台灣地區未來必須認真思考的問題。

台灣地區近年來致力於高科技產業的發展，使得用水量急遽增加，水資源不足的現象將是所需面臨的重大問題。隨著國內半導體科技產業的大量興起，其製程用水要求越來越高，且須耗用大量的水，因此廢水回收再利用的技術與應用是刻不容緩的重要課題。鑑於國內水資源缺乏問題日益嚴重，帶來工業發展或民生上種種的困擾，因此開源、節流、回收、防污等為解決水資源不足問題之四大方向，產業界在水資源缺乏及污水排放費提高之政策下，逐漸思考排流水回收再利用之可行性，並尋求節省製程用水或實施效率用水管理的方法（財團法人中國技術服務社，1993）。

在國外，廢水回收再利用(Reclamation & Reuse)的發展早已行之有年。1960 年美國加州即立法鼓勵廢水回收再利用；且於 1977 年回收經二級處理之生活廢水以 RO 薄膜再處理後作為地下水補注，並訂定水質及補注量之標準(Asano, 1996)。美國環保署(U.S.EPA)亦於 1999 年建立都市廢水回收處理再利用之各項水質準則(Mujerego and Asano, 1999)。台灣地區目前尚未針對回收用水訂定相關的標準，各項回收技術亦正積極發展中，故本研究將針對高耗水量之造紙用水進行相關回收技術的探討。

1-2 研究動機

近 20 年來，由於全球供水需求量的增大及河川水污染的防治，回收廢水處理程度及應用範圍均有明顯增加的趨勢。在國內，廢水回收及再利用的研究與應用已有初步的規模，但針對造紙工業廢水回收再利用的研究並不多見，因此本研究將採用實廠二級生物處理放流廢水作為試驗對象，嘗試利用不同的高級處理流程並依據其處理成效來探討再利用的方向及範圍，以作為將來造紙工業廢水回收再利用之參考。

本研究之主要目的可以歸納如下：

1. 評估不同前處理技術對造紙二級放流廢水之處理成效。
2. 評估 UF 薄膜於不同分子量切割點應用於紙廠二級放流水之適用性。
3. 探討臭氧高級氧化處理技術對有機物質之移除效率。
4. 探討 RO 薄膜對水質改善之效益。
5. 探討紙廠二級放流水對 UF 薄膜及 RO 薄膜積垢之型態。
6. 建立 EDI 電透析系統之最佳操作參數及條件。
7. 探討以電透析系統處理對改善水質之效益。
8. RO 薄膜暨 EDI 組合系統超純化之可行性評估。
9. 評估每個單元處理水質再利用之可能方向。

第二章 文獻回顧

2-1 水回收再利用

2-1-1 水回收再利用之相關規範

廢水再製、循環及再利用發展起源於古希臘早期的水及廢水處理系統(Asano and Levine, 1996)。在 20 世紀初期，美國即開始規劃廢水回收再利用，而第一個廢水再利用及再製的標準是由加州在 1918 年所建立的，並應用於農業上的灌溉(Crook and Surampalli, 1996)。

1800 年代末期，美國的某些地區使用低濃度廢水做為農業灌溉使用，但在方法上並沒有明顯的法規或限制。直到 20 世紀初，當都市地區開始侵入污水農場及當疾病可由科學方法廣泛了解時，整個公共衛生部門開始擔心使用廢水灌溉可能引發的健康風險，這導致準則及法規的建立，並管制廢水用於農業灌溉，此為首次管制回收水的應用(Crook and Surampalli, 1996)。

制定水再製及回收規範的要素包括健康保護、公共政策、過去的回收經驗、技術可行性及經濟性(Crook and Surampalli, 1996)。在美國並沒有聯辦法規規定水回收再利用；因此，相關法規之訂定全部由各州所擔綱，此將造成各州建立不同的回收用途準則。

美國環保署(U.S..EPA)出版都市廢水回收處理再利用準則(Mujerego and Asano, 1999)，如表 2-1，準則中依據不同的再利用項目而有不同的處理標準及應用實例。在美國，沒有任何一個州的法規可以涵蓋回收水所有可能的用途，但是許多州已具有廣泛的法規或準則，可以說明大範圍回收水最終用途之要求。加州及佛州已經建立最廣泛的回收使用準則，且這兩個州所訂定的準則，已經成為其他州建立法規之模範。加州州政府對各種再利用水質訂定之標準如表 2-2 所示(Bouwer H, 1991)；佛州環境保護部門亦對各種再利用水質訂定標準，如表 2-3(Florida Department of Environmental Protection, 1993, 1995；洪仁陽等譯, 2002)。

表 2-1 美國 EPA 公佈都市廢水再利用之準則

廢水再利用之種類	處 理 目 標	應 用 實 例
無限制之都市使用	二級處理、過濾與消毒 BOD ₅ < 10 mg/L pH:6-9 排泄物大腸菌：ND/100 mL 殘餘氯：1 mg/L 濁度<2 NTU	景觀灌溉、運動場、消防用水、建築大樓使用：如廁所沖洗、空調等。
受限制之灌溉	二級處理及消毒 BOD ₅ < 30 mg/L pH:6-9 排泄物大腸菌 < 200/100 mL 殘餘氯：1 mg/L TSS < 30 mg/L	高速公路之分隔島、公墓、高爾夫球場、住宅庭院、都市綠化灌溉等。
農作物	二級處理、過濾與消毒 BOD ₅ < 10 mg/L pH:6-9 排泄物大腸菌：ND/100 mL 殘餘氯：1 mg/L 濁度<2 NTU	人類食用之農作物與生食之作物。
非實用農作物及間接食用之食物	二級處理及消毒 BOD ₅ < 30 mg/L pH:6-9 排泄物大腸菌 < 200/100 mL 殘餘氯：1 mg/L TSS < 30 mg/L	纖維、牧草、商業用養殖場、商業水耕栽培、畜牧草地等。
無限制娛樂使用	二級處理、過濾與消毒 BOD ₅ < 10 mg/L pH:6-9 排泄物大腸菌：ND/100 mL 殘餘氯：1 mg/L 濁度<2 NTU	與人體接觸：如游泳用之湖或水池。
限制性之娛樂使用	二級處理及消毒 BOD ₅ < 30 mg/L pH:6-9 排泄物大腸菌 < 200/100 mL 殘餘氯：1 mg/L TSS < 30 mg/L	釣魚、划船與其他非身體接觸之娛樂活動。
環境使用	依場地狀況而定	建造人工的窪地、天然窪地之加強與河川流量之維持。
地下水補注	依場地及使用狀況而定	地下水補充、鹽水流入之控制、沉澱控制。
工業再利用	二級處理及消毒 BOD ₅ < 30 mg/L pH:6-9 排泄物大腸菌 < 200/100 mL 殘餘氯：1 mg/L TSS < 30 mg/L	冷卻水系統、工業製程、鍋爐用水、建築用水等。
飲用水再利用	依照飲用水標準	與民生用水混合供應水庫等民生飲用。

表 2-2 美國加州對各種水再利用之水質需求

項 目	BOD (mg/L)	SS (mg/L)	COD (mg/L)	濁度 (NTU)	大腸菌數 (個/ 100 mL)	氨氮 (mg/L)	pH 值	處 理 需 求
排入河川	<34/45	<35/45	<50/75	2	2.2	-	6.0~9.0	氧化、混凝沉澱、消毒及過濾
食物作物	<34/45	<35/45	<50/75	-	2.2	-	6.0~9.0	氧化、消毒，若為噴灑灌溉則再加混凝及過濾
牧草	<34/45	<35/45	<50/75	-	23	-	-	氧化及消毒
高爾夫場、景觀灌溉	<34/45	<35/45	<50/75	-	23	-	-	氧化及消毒
公園、遊樂園及校園	<34/45	<35/45	<50/75	-	2.2	-	-	氧化、混凝沉澱、消毒及過濾
工業用途	<34/45	<35/45	-	-	200/400	-	6.0~9.0	視工業需要而定
遊憩用途	<34/45	<35/45	<50/75	-	2.2	-	6.0~9.0	氧化 混凝沉澱 消毒及過濾並視需要去除藻類 N.P
地下水補注	<34/45	<35/45	-	-	200/400	2.2	6.0~9.0	除去微量有機物，視地下水用途而定 TDS 需求

表 2-3 美國佛州對各種水再利用之水質需求

廢水再利用之種類	水 質 限 值	處 理 要 求
限制大眾進出地區灌溉 ^a ， 工業上用途 ^b	糞便大腸桿菌：200/100 mL TSS：20 mg/L ^g CBOD：20 mg/L	二級處理及消毒
大眾進出地區灌溉 ^c 、食用農 作物灌溉 ^d 、馬桶沖洗水 ^e 、 消防用水、景觀上目的、飛 塵控制、洗水店、洗車、其 他用途 ^f	糞便大腸桿菌：ND/100 mL ^h TSS：5.0 mg/L CBOD：20 mg/L	二級處理、過濾與消毒
快濾池、吸附田	糞便大腸桿菌：200/100 mL TSS：20 mg/L CBOD：20 mg/L NO ₃ ：12 mg/L (as N)	二級處理及消毒
在不佳地質水利條件的快濾 池	糞便大腸桿菌：ND/100 mL ^h TSS：5.0 mg/L 初級及二級飲用水標準	二級處理、過濾與消毒
注入地下水	糞便大腸桿菌：ND/100 mL ^h TSS：5.0 mg/L 初級及二級飲用水標準	二級處理、過濾與消毒
注入 Floridan 或 Biscayne 具有 TDS < 500 mg/L	糞便大腸桿菌：ND/100 mL ^h TSS：5.0 mg/L TOC：5 mg/L TOX ⁱ ：0.2 mg/L 初級及二級飲用水標準	二級處理、過濾、消毒、及 活性炭吸附
排入第一類地表水(用於飲 用水供應)	糞便大腸桿菌：ND/100 mL ^h TSS：5.0 mg/L CBOD：20 mg/L NO ₃ ：10 mg/L (as N) 初級及二級飲用水標準	二級處理、過濾與消毒

註：^a草地培養場、森林、牧草地、用於生長樹木之地區及飼料、纖維及種子農作物，或類似地區。

^b禁止回收水及食物或飲料之接觸。

^c住家草地、高爾夫球場、墓園、公園、地表地區、高速公路分隔島或類似地區。

^d回收水與菸草及柑橘之間允許直接接觸，回收水與食用之前必須剝殼、削皮、煮過或加熱處理可食用，農作物允許直接接觸；亦允許所有可食用農作物其灌溉方法中排除回收水與農作物之間之直接接觸。

^e僅允許居民不可進入管線系統之處。在單一家庭居民不被允許。

^f衛生下水道及回收水管制沖洗，水泥的混合水，室內溜冰場製作冰塊，及清洗道路、人行道及戶外地區。

^g回收水用於地下灌溉系統之 TSS 濃度不可超過 10 mg/L。

^h至少 75 % 樣品中，不可偵測出糞便大腸桿菌/100 mg/L，及沒有單一樣品超過 25 糞便大腸桿菌/100 mg/L。

ⁱTOX = 總有機鹵化物。

世界衛生組織(World Health Organization, WHO)亦於 1971 年建立水回收再利用法規所需之準則。WHO 在水回收專家的支持之下，對於各種不同回收水的應用，做成健康規範及處理程序的建議報告(World Health Organization, 1973；洪仁陽等譯, 2002)，此規範只要求大型固體物去除及大量去除寄生蟲卵。1987 年 WHO 科學小組在日內瓦集會報告農業及漁業使用廢水的健康準則,表 2-4 即為用於灌溉的建議微生物準則(World Health Organization, 1989；洪仁陽等譯, 2002)。

表 2-4 WHO 建議廢水用於農業之微生物準則^a

分類	再利用條件	接觸類分	腸內線蟲 ^b (算數平均數) ^c	糞便大腸桿菌 (幾何平均數 /100 mL) ^c	廢水處理預期達到 所需微生物水質
A	農作物可能做為生食、運動場及大眾公園灌溉 ^d	農夫 消費者 大眾	1	1000 ^d	達到一連串穩定地以達到設定微生物水質或相等處理
B	穀類農作物、工業用農作物、飼料農作物、牧草及樹木灌溉 ^e	農夫	1	無建議標準	在穩定地停留 8-10 天或相等的蛔蟲及糞便大腸桿菌去除效果
C	假設農夫及大眾接觸不會發生 B 類農作物的灌溉	-	-	-	經由灌溉技術預處理是必要的，但是不可低於低級沉澱

註：^a在特殊例子中，當地流行病學社會文化及環境因素必須考慮在內，用於修正準則。

^b蛔蟲與鞭蟲類及鉤蟲。

^c在灌溉期間。

^d對於大眾會直接接觸的大家草地如旅館草地，一個較嚴格的準則(200 糞便大腸桿菌/100 mL)相當適合。

^e在果樹例子中，採果前兩週應該停止灌溉且不能從地上撿取水果。不可使用噴灑灌溉。

表 2-5 為世界衛生組織(WHO)、美國環保署(U.S.EPA)及美國加州州政府，對於回收水應用於不同的用途時之微生物含量標準，比較三者之規定，發現美國環保署及加州政府的準則較世界衛生組織為嚴格，在 WHO 的準則中，腸線蟲類<1/ L (指灌溉週期的平均卵數/升)，糞便性大腸菌或大腸菌<1000 個/100 mL 的低標準對民眾的健康是否構成影響，是有所爭議之處。地中海各個國家中，幾乎皆有訂定自己國家回收水再利用的標準，而其標準大致參考世界衛生組織的標準而訂定。表 2-6 為係世界各國廢水回收灌溉水質許可標準之比較表 (盧文章等譯, 2002)。

表 2-5 三種不同機構對灌溉回收水質微生物含量比較

機 構	回 收 用 途	腸線蟲類 ^a	糞便性大腸菌 或大腸菌 ^b	廢水處理要求
WHO	灌溉穀類、工業材料作物、牧草及樹木	< 1/L	無建議標準	穩定塘 8-10 天之停留時間
WHO	灌溉可生吃農作物、運動場及公園	< 1/L	<1000/100 mL	串聯式穩定塘處理
U.S.EPA	灌溉製乳牧場、飼料、纖維作物及景觀植物	無建議標準	<200/100 mL ^d	二級處理後消毒
CA	灌溉產乳性牧草、景觀植物	無建議標準	<2300 mL ^b	二級處理後消毒
WHO	灌溉公共接觸之景觀植物如旅館	< 1/L	<20/100 mL	二級處理後消毒
U.S.EPA	灑水或噴水、灌溉可實用農作物	無建議標準	不能檢出 ^c	二級處理後混凝過濾和消毒
CA	灑水或噴水、灌溉可實用農作物、公園	無建議標準	< 2.2/100 mL ^b	二級處理後混凝過濾和消毒

註：^aAscaris and Trichuris species and hookworms,單位為灌溉週期間得平均卵數/ L。

^b「加州廢水回收準則-The California Wastewater Reclamation Criteria」規定為總大腸菌數之中值/100 mL (培養 7 日)。

^c糞便性大腸菌數 (任何樣品) 均不能超過 14 個/100 mL。

^d糞便性大腸菌數 (任何樣品) 均不能超過 800 個/100 mL。

表 2-6 世界各國廢水回收灌溉水質許可標準之比較表

	加州 (1978)	美國環保 署(1992)	世界衛生 組織 (1989)	以色列 (1978)	突尼西亞 (1975)	塞普勒斯 (1997)	法國 (1991)	義大利 (1977)
最低處理 程序	法令規定 高級處理	高級處理	穩定塘	法令規定 二級處理	法令規定 穩定塘	三級處理	準則	法令規定 二級處理
總BOD		10		15	30	10		
溶解 BOD				10				
SS		5		15	30	10		
濁度	2	2						
pH 值					6.5-8.5			
導電度					7.0			
DO	存在			0.5				
總大腸菌	2.2(50%)	0	2.2(50%) 12(80%)			50		2
排泄物大 腸菌			1000		<1	0		
蛔蟲蛋數			1	0.5				
餘氯	存在	1.0						
鹽分								SAR<10
金屬				Long storage				YES
主要處理 程序	氧化 懸浮 沉澱 過濾 消毒	過濾 消毒	穩定塘	消毒	穩定塘	過濾 消毒		

在歐洲方面，對於廢水回收再利用並無詳細之法律規定，但在水資源管理上特別強調其重要性，並於 1996 年成立 Task-Force Environment -Water 組織來整合相關法令和水資源的關聯性。

我國在水回收再利用方面，截至目前還沒有法規準則，但於「第二屆水再生及再利用研討會」中，歐陽嶠暉教授建議三種不同用途之水質建議值，其可作為將來建立法規時之參考，如表 2-7。

表 2-7 歐陽教授建議之再生用水水質標準

項 目 \ 用 途	灑水用水	景觀用水	廁所沖洗用水
大腸菌落數(個)	不能測出	不能測出	10 以下
BOD(mg/L)	10 以下	10 以下	10 以下
pH	6.0 - 8.5	6.0 - 8.5	6.0 - 8.5
濁度(NTU)	10 以下	5 以上	-
臭味	無不舒適	無不舒適	無不舒適
外觀	無不舒適	無不舒適	無不舒適
色度(度)	40 以下	10 以下	40 以下
餘氯(mg/L)	0.4 以下	臭氧消毒	保有餘氯
說明	不與人體接觸為原則	不與人體接觸為原則	

2-1-2 水回收再利用之實例

2-1-2-1 國內

88 年 12 月全國國土及水資源會議明訂「工業用水平均回收率應由現行 32 % 提升到 65 % 以上」，若要將目前之工業用水平均回收率提升到 65 % 以上，除了製程用水循環或再生利用、提高冷卻水濃縮倍數、回收鍋爐排放水與收集冷凝水、逆滲透系統濃縮液再利用、尋找替代水源(如雨水與中水

之回收利用)等等以外，未來之可能節水空間即為將工廠大量排放水予以回收再利用，唯有此方法可大幅提高效率(盧文章等, 2002)。

國內的造紙業、染整業、金屬表面處理業、印刷電路板製造業等其工廠已開始進行減廢回收，不僅可以減少污染物的排放，還能降低成本。在新竹科學園區內的半導體產業也正積極進行廢水回收處理，不論是晶圓廠或是光電廠，純水廠需求水量約佔全廠用水量的 60 % ~ 70 %，在現今各廠區惜水如金的情況下，若能針對廢水特性予以分類收集，則廢水回收系統在完善規劃下，其回收率應可達全廠廢水量 70 % 以上，回收後的水可當作工業用水再次循環使用(林正新等, 2002)。

位於彰化縣的一個典型電鍍廠，將製程標準化，且利用電鍍時所產生廢水的化學和物理特性，研究出節水系統，將原本 150 公噸的每日需水量降至 4 公噸左右，節水效益達 95 %，成為全球第一個封閉廢水排水口的電鍍工廠。其經處理之回收水資源，將導入清洗槽再利用，或供其他清潔水之用，至於需高純度之補充用純水，則導入可回洗之 RO 逆滲透處理系統，儲存備用(蘇娟儀, 2002)。

新竹科學園區內的半導體產業，甚至利用活性碳塔、逆滲透膜、超過濾膜、電透析技術、高級氧化處理及離子交換回收處理系統來處理廢水，經回收後的水除了可直接做為製程用水外，還可用於冷卻水塔及冷卻循環系統。

2-1-2-2 國外

廢水回收處理再利用在國外已行之有年，最早於 20 世紀初期，美國就已經開始規劃廢水回收再利用。近 20 年來，供水需求量增大及為了防治水污染，回收廢水處理程度及應用範圍在全球均有明顯的增加。

地理、氣候與經濟因素說明在不同地區水回收再利用程度及形式差異。在農業地區，灌溉是一種主要的回收應用。在乾燥地區，如美國加州及亞利桑那州，地下水補注是主要回用目的，可用於補充既有地下水水資源或減輕

沿海地區海水入侵。工業回用水則隨各種不同行業及所在位置而異，與全球乾燥及半乾燥地區以回收水用於灌溉而得到最大好處不同，日本在廢水回用方面，主要用於非飲用水都市用途，如廁所沖洗水、工業用途及河流補注及流量補充(洪仁陽等譯, 2002)。

日本豪士登堡(Huis Ten Bosch)於水資源再生利用方面，無論在日本或世界各地都是一個十分成功的案例；建造之初，基於水資源與環境保護觀點，決定將使用過的生活排水，經過處理之後做為冷卻水塔補充水、廁所沖水及植栽澆灌等用途，其中廁所沖水之再生處理設施，因為膜式處理的採用，不但形成生生不息的再生利用循環系統，而且使再生利用率，提高到「總用水量」的 40 % 以上(一般約 20 % 左右)(陳仁仲等, 2001)。

自 1960 年代早期開始，突尼西亞 Tunis 的廢水已用來灌溉 La Soukra 無法單獨依賴地下水的灌溉而存活的柑橘果園；Palo Verde 核能發電廠位於乾旱的 Sonoran 沙漠，其附近沒有任何的天然水體存在，因此發電廠向當地的城市購買已處理的廢水，再將其送進水再生廠做進一步的處理，做為冷卻水塔的水源，至於反應器的冷卻劑與蒸氣則使用除礦後之井水；水源不足被視為限制南非社經發展最重要的單一因素，因此於 1956 年的水法案中就訂定水再生與再利用政策。南非科學與工業研究協會(South African Council for Scientific and Industrial Research) 在經過模廠研究之後，已於 1968 年成立污水再利用之再生廠。南非水再利用的應用範圍包括：都市污水再利用為自來水、廢水於灌溉上的再利用、環境上的再利用、城市廢水於工業上的再利用及工業上的內部循環(洪仁陽等譯, 2002)。

2-2 造紙工業

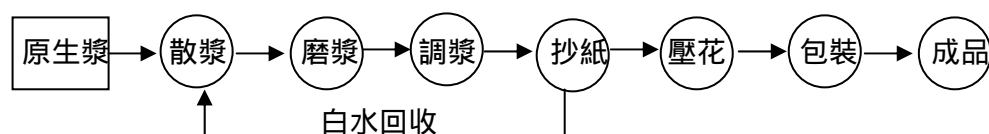
2-2-1 概述

造紙工業是我國傳統的民生工業。這個攸關一國文化水準的行業，在台灣歷經數十年的發展，紙及紙板年產量已由早期的 2 萬公噸，成長到民國 87 年的 400 餘萬公噸之規模，且整體產值逾千億。所以，造紙工業無疑是國內經濟發展過程中不可忽視的重要產業。若依產品特性分類，造紙業產業結構可分為三部分：包括(1)上游紙漿業，主要係以闊葉樹短纖木漿、針葉樹長纖木漿等原料製造紙漿；(2)中游產業則以生產紙張、紙版，以及紙袋為主；(3)下游產業則是指生產紙箱、紙盒為主的紙器、紙品加工業(財團法人台灣產業服務基金會, 2000)。

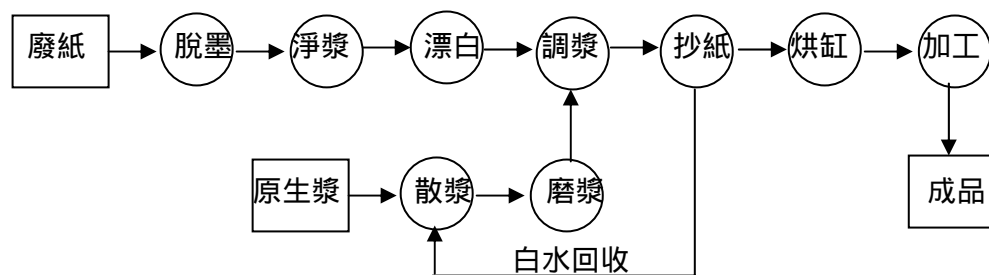
2-2-2 造紙業污染源

造紙製程基本上可分為製漿及造紙兩大部分，製漿系統主要是利用機械方法，將所需纖維之品質與濃度由原料中篩選出來，再至造紙系統中將已交織成匹之纖維脫水、乾燥製成紙張。因原料與產品特性不同，製程亦略有差異，分別說明如下(財團法人台灣產業服務基金會, 2000)：

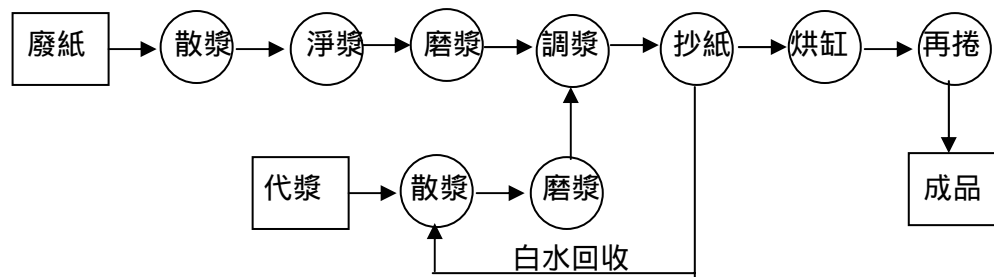
1. 家庭用紙



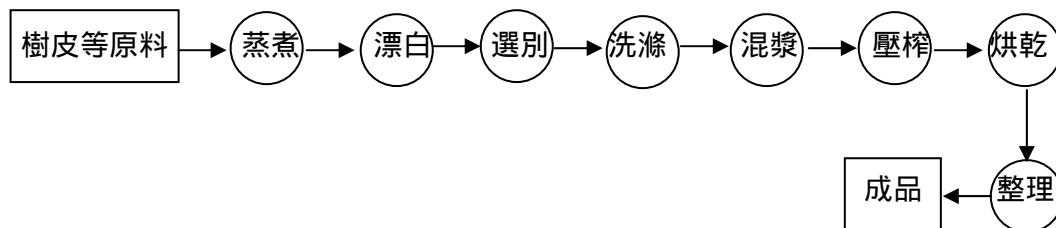
2. 文化用紙



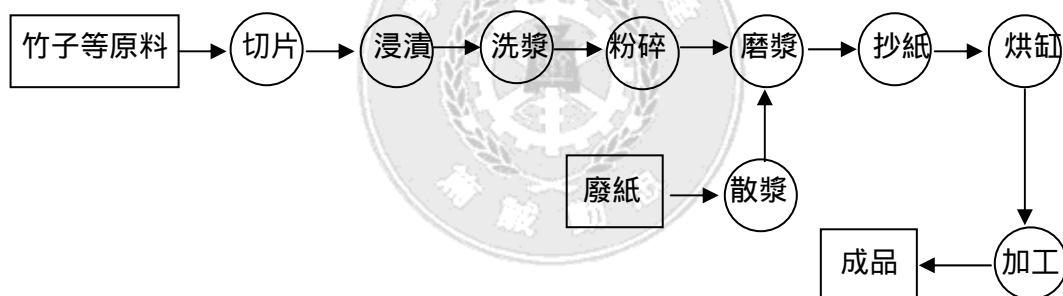
3. 工業用紙



4. 手工紙



5. 敬神紙(粗紙)



製漿/造紙業排放之廢水，依其原料、製程及產品之不同廢水排放單元與排放水質略有差異，然原則上大致相同。表 2-8 表示紙廠製漿/造紙製程之廢水來源(財團法人台灣產業服務基金會, 2000)。

表 2-8 紙廠製漿/造紙製程之廢水來源

項目	污染來源
製漿	製漿製程(剝皮噴淋水、噴漿冷凝水、洗漿黑液、漂白水等), 鍋爐濕式洗滌廢水, 冷卻水, 料堆雨水沖淋污水, 設備保養排水, 員工生活污水。
一般廢水	備漿與抄造紙製程, 鍋爐濕式洗滌廢水, 冷卻水, 料堆雨水沖淋污水, 設備保養排水, 員工生活污水。

製漿過程廢水之主要來源為備料室廢水、蒸煮廢液、篩選室及漂白廠廢水, 其中以蒸煮廢液污染度最高。造紙過程由製紙機械室排出之廢水常含有各種填充料, 如白土或漂白纖維, 故稱為白水(White water)。而製漿、造紙業廢水中之污染物質, 則可分為懸浮性固體物、溶解性有機物、溶解性無機物等三大類(財團法人中國技術服務社, 1993)。懸浮固體物主要來自製漿蒸煮廢液、洗漿廢水、抄紙白水與添加的填充物如石膏、黏土等; 溶解性有機物是來自於製漿廢液、漂白廢水、白水與添加劑等; 溶解性無機物主要是來自製漿蒸煮廢液時添加的亞硫酸鹽或硫酸鹽, 及漂白時所添加的氯氣、二氧化氯及次氯酸鹽等。表 2-9 為雲林縣某家造紙工業生產粗紙所產生廢水之水質特性如下(財團法人中國技術服務社工業污染防治技術服務團, 1996):

表 2-9 某造紙工業粗紙之廢水水質特性

主要污染種類	污染來源	廢水量 (m ³ /d)	廢水水質特性 (mg/L)
紙漿廢水	濕漬廢液	1 ~ 2 m ³ /月 , 甚至不予排放。	pH : 12 ~ 14 SS : 2000 ~ 6500 COD : 5000 ~ 100000
	洗漿廢水	5 ~ 10	pH : 11 ~ 13 SS : 2000 ~ 3000 COD : 3000 ~ 60000
擬紙廢水	濾布廢濾水及洗網水	65 ~ 75	pH : 7.5 ~ 8.5 SS : 500 ~ 700 COD : 600 ~ 1200
一般廢水	清洗廢水	10 ~ 30	pH : 5.5 ~ 7.0 SS : 50 ~ 100 COD : 200 ~ 300

2-3 水回收處理之相關技術

2-3-1 混凝

2-3-1-1 混凝原理

混凝作用意指加入膠凝劑後，在水溶液中之膠體粒子之穩定性遭受破壞，減低了彼此之間互相排斥之力量，而形成細小膠羽之過程。膠凝作用意指粒子之穩定性遭受破壞後，聚合物藉著攪動的能量而彼此接觸，形成較大顆粒膠羽之過程。簡單來說，混凝作用可稱為電性中和，膠凝作用可稱作架橋作用(蔡騰龍, 1984)。

混凝對水中膠體之去穩定基本機制可分為四類(Randtke, 1988)：

1.電雙層壓縮(Electrical-double-layer compression)

當溶液加入電解質後，膠體粒子互相接近時之相互作用、能量變化現象及對溶液之穩定度的影響，可由 DLVO 理論得知，DLVO 理論是由 Deryagin、Landau、Verwey 及 Overbeek 所提出的，主要是敘述膠體間的作用能量與其間隔距離變化之關係，作用能量是由凡得瓦爾力及電性斥力相加而得到的。因此必須將「能障」消除才能讓物體聚集，與粒子相反電性之電解質(即混凝劑，coagulation)加入後，會壓縮擴散層，使膠體表面電雙層厚度減少，當克服能障之後，電雙層斥力減弱，膠體便能聚集，此為電雙層壓縮。

2.吸附及電性中和(Adsorption and charge neutralization)

當混凝劑加入水中後，會形成帶正電的離子或氫氧化物，與帶負電的膠體吸附時會發生電性中和，導致膠體表面電位及顆粒間之互斥力減少，降低界達電位。混凝劑若加過量，則會造成膠體表面電性逆轉。

3.吸附及架橋(Adsorption and interparticle bridging)

在溶液中加入長鏈型高分子聚合物，利用其多分枝之結構與其他膠體形成「顆粒-高分子聚合物-顆粒」的聚合物，使凝聚速度加快，進而產生聚

集、沉澱。

4.沉澱掃除(Enmeshment in precipitate)

當金屬鹽類添加過量，超過了金屬氫氧化物之溶解度時，金屬離子會變成不溶性的金屬氫氧化物而沉澱，膠體在沉澱的過程中會被往下帶，且可成為沉澱顆粒之凝結中心，提升沉澱作用的發生率。

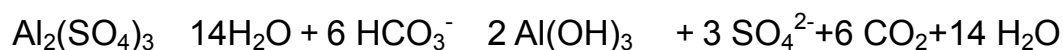
2-3-1-2 混凝劑

選擇混凝劑之因素以 pH 適用範圍廣、混凝時間短、膠羽沉降性佳、便宜、適用於各種水質、對其他處理程序無不良之影響為主。常用於水處理工程之混凝劑有硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸鐵($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、硫酸鋁($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)、鋁酸鈉(NaAlO_2)、氯化鐵($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、多元氯化鋁(PACl)等等。依製造過程不同，可分為單核性與聚合性兩種，單核性混凝劑如氯化鐵、硫酸鋁等，加入水中後會產生複雜的水解反應，導致無法使混凝劑於最佳水解產物條件下進行電性中和反應，但聚合性混凝劑如多元氯化鋁等，為已預水解之金屬鹽類，因此稀釋的水解沉降速率被有效降低，可增加與水中有機物反應的機會，較能有效控制混凝反應過程，使混凝效果達到最佳。

混凝劑也可細分為鋁鹽類、鐵鹽類及高分子混凝劑三大類，以下就這三類混凝劑舉例各一種進行探討與比較：

1. 鋁鹽類：硫酸鋁($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)

又稱明礬，廢水處理常用的硫酸鋁為白色固體，優點為便宜、各種水質都適用、不會使色度增加，缺點為形成之膠羽較輕，易被鈉鹽、鉀鹽破壞而變成極小膠羽，pH 適用範圍為 6.0 ~ 7.8。當其加入水中後，會產生正價的羧基錯合物來中和電性，使顆粒互相接近而凝聚在一起。此外，水中的鹼度(HCO_3^-)可和硫酸鋁形成不溶性的氫氧化鋁($\text{Al}(\text{OH})_3$)，反應式如下：

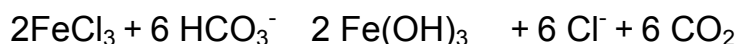


影響混凝機制的主要因素為 pH 及混凝劑量，混凝劑添加的量越多，水

中帶正電之離子就會隨著增多，當 pH 值改變時，水中膠體及有機物的帶電量、表面官能基及其吸附位置也會跟著改變，其混凝機制與去除效率也會受之影響。在低 pH 值、低劑量的情況下有機物是以電性中和方式去除，在高 pH 值、高劑量的情形下，三價鋁鹽與水中 OH⁻基形成氫氧化鋁(Al(OH)₃)，有機物會吸附上去形成沉澱掃除。

2. 鐵鹽類：氯化鐵(FeCl₃·6H₂O)

氯化鐵為酸性鹽類，極易潮解，混凝最佳 pH 值約在 3.0 ~ 10.0，氯化鐵可以和水中的鹼度(HCO₃⁻)形成不溶性的氫氧化鐵(Fe(OH)₃)，反應式如下：



其混凝機制會隨著 pH 值不同而有所不同，Adin *et al.* (1998)指出，pH 值在 3.0 ~ 5.0 時吸附及電性中和為主要之混凝機制，pH 值在 6.0 ~ 10.0 時以沉澱掃除為主。

3. 高分子混凝劑：多元氯化鋁(PACl)

分子量約在 1000 以下，為一種鹼性聚合電解質，其一般化學式為 [Al₂(OH)_nCl_{6-n}]_m，聚合電解質在水中會解離成陽離子或陰離子，呈現線性巨分子的型態，會和有帶電荷的懸浮微粒進行靜電中和，之後便捲曲而形成沉澱性佳的稠密膠羽，此為高分子混凝劑的混凝作用原理。不論是低濁度、高濁度或是腐植性有色水，多元氯化鋁的混凝效果都不錯。Benschoten 與 Edzwald(1990)在 4 與 25 兩種溫度下，分別以鋁鹽及 PACl 兩種混凝劑進行混凝實驗，由濁度、電泳流動及剩餘鋁鹽濃度可發現溫度對 PACl 的影響不大，但對鋁鹽卻有明顯差異。

2-3-1-3 混凝應用實例

Ademoroti(1980)將廢水經砂濾後用 Al₂(SO₄)₃ 和 FeCl₃ 兩種混凝劑來處理廢水。在 pH=4.8、Al₂(SO₄)₃ 劑量為 400 mg/L 及 FeCl₃ 劑量為 300 mg/L 的操作條件下，可使濁度去除 83.3 %、BOD 去除 75 %及 COD 有 78 %的

去除率 而 Al Malack and Anderson(1997)在 pH=9 FeCl_3 劑量為 200 mg/L 的操作情況下處理廢水,其濁度和 COD 的去除率分別為 99.6 %和 99.3 %。

Abdessemed(2002)結合混凝、吸附及 UF 薄膜處理一級放流水,在經過 jar test(pH=5.5, FeCl_3 =120 mg/L)之後, COD 由 165 降至 40 mg/L,濁度由 90 降到 13.5 NTU; 混凝過後經 UF 處理的 COD 可降到 20 mg/L,濁度已為 0 NTU; COD 在經混凝-吸附-UF 薄膜後已降到 7 mg/L。一級放流水經過混凝-吸附-UF 程序後可回收到工業用水使用。

2-3-2 薄膜

2-3-2-1 薄膜原理與機制

薄膜過濾係藉由壓力驅動進流液通過薄膜孔徑而達到過濾分離的效果,依其過濾方式可分為垂直過濾(Dead-end filtration)與水平過濾(Cross-flow filtration)兩種,如圖 2-1 所示,水平過濾係以其掃流的方式通過薄膜表面,相較於垂直過濾,可藉由其掃流速度在薄膜表面形成剪應力,故依水力學的觀點能使得溶質不易於膜面累積,並減少濃度極化的現象。表 2-10 為各種薄膜程序之過濾機制(林正芳, 2000)。

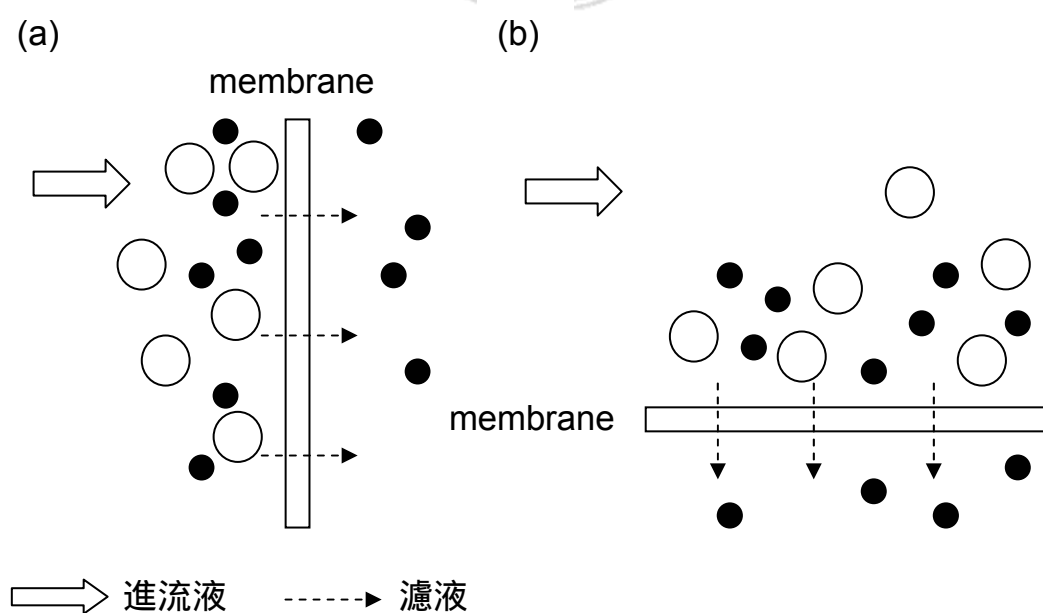


圖 2-1 (a) 垂直過濾 (b) 水平過濾之進行方式

表 2-10 各種薄膜程序之過濾機制

程序	驅動力	濾液	濃縮液
滲透 (Osmosis)	化學潛能	水	溶質
超過濾 (Ultrafiltration)	壓力	水 + 小分子	大分子
逆滲透 (Reverse Osmosis)	壓力	水	溶質
微過濾 (Microfiltration)	壓力	水 + 溶解性物質	大的懸浮顆粒

一般而言，薄膜於實際應用上可用壓力驅動薄膜程序，依其孔徑大小與操作方式的不同而加以分類，即 MF 微過濾、UF 超過濾、NF 奈過濾與 RO 逆滲透等四種。過去的過濾方法其分離溶質的大小皆在 $5\ \mu\text{m}$ 以上，孔徑最大的 MF 薄膜，其孔徑分布範圍約為 $0.1 \sim 1\ \mu\text{m}$ ，用於分離溶液中之大分子的懸浮物，如：黏土顆粒及藻類等，孔徑次大的 UF 薄膜，其分離範圍大致介於 $0.005 \sim 0.1\ \mu\text{m}$ 之間，相應於分子量約略 $1000 \sim 100000$ 道爾吞(Da)，可分離大分子有機物，如：細菌、腐植質等，其次是 NF 薄膜，其分離範圍約介於 $0.001 \sim 0.01\ \mu\text{m}$ ，可用於分離病毒、硬度、糖份等物質，最後是孔徑最小的 RO 逆滲透薄膜，但其分離範圍小於 $0.001\ \mu\text{m}$ ，因此只有水分子能通過薄膜，即使是分子量很小的金屬離子($< 100\ \text{MW}$)，也不能穿過薄膜，因此也可達到去除的目的，如圖 2-2。

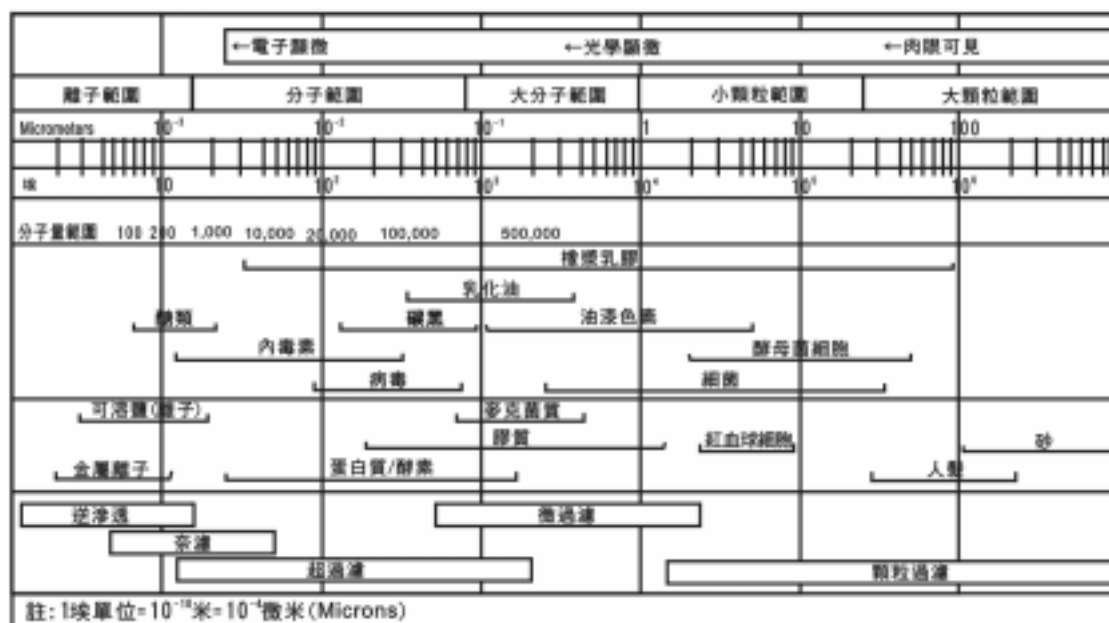


圖 2-2 薄膜與粒徑之比較

以下將對 MF 微過濾、UF 超過濾、NF 奈過濾與 RO 逆滲透等四種薄膜作簡單的介紹：

1. MF 微過濾(Microfiltration)

MF 薄膜程序之操作條件介於 0.3 ~ 3 bar 之間，屬低壓之薄膜程序。MF 通常被使用於去除懸浮固體物及微生物(Microorganisms), Yausa(1998) 研究以混凝單元續接 MF 薄膜程序應用於飲用水之處理，研究結果顯示此處理程序對飲用水之濁度有良好去除效果。

2. UF 超過濾(Ultrafiltration)

UF 薄膜與 MF 薄膜之過濾機制相同，主要為篩除機制(Sieving)，操作壓力在 0.5 ~ 7 bar 之間。超過濾技術一開始是應用於移除水體中之顆粒或大分子物質；發展至今，超過濾之應用範圍已包含化學製程、食品製程、生化科技及飲用水處理。

3. NF 奈過濾(Nanofiltration)

Israel Desalination Engineering 公司於 1970 年提出的混合過濾是最早

的奈過濾觀念。奈過濾是一種介於超過濾與逆滲透之間的分離薄膜，又稱為疏鬆逆滲透或緊密超濾；由於此種膜的化學結構大部分都帶有電荷，因此又稱為電荷膜。NF 薄膜孔徑分布範圍約在 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$ (MWCO : $100 \sim 10000 \text{ Da}$ 以下)之間，操作壓力在 $3.5 \sim 16 \text{ bar}$ 之間，一般來說可過濾細菌、大分子無機物離子、有機物等等；另外，對含有雙價陰離子的鹽類(如： MgSO_4)具較佳的脫鹽率(高達 $90 \sim 98 \%$)，溶鹽及含單價陰離子的鹽類(如： NaCl 、 CaCl_2)之脫鹽率只有 $20 \sim 80 \%$ ，但對於醣類(如： $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)及數百到數千分子量且有帶電荷之物質(如： amino acid)皆有不錯的去除效果。

由 Lo Tan 與 Gary L. Amy (1991)在美國南加州之橘郡(Orange County)的研究可知 NF 薄膜對色度之去除效果良好($> 88 \%$)，對於硬度離子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})之去除率亦佳($63 \sim 72 \%$)，但對單價離子(Br^- 、 Na^+ 、 K^+)之去除率較差。

2002 年，西班牙(Bes-pia, A., *et al.*)與義大利的學者(Marcucci, M., *et al.*)皆有用 NF 薄膜回收紡織廢水，研究結果顯示結合物化處理及 NF 薄膜 COD 可達到幾乎 100% 的去除率。

4. RO 逆滲透(Reverse Osmosis)

RO 逆滲透薄膜為目前發展最微細的過濾系統。1953 年 Reid 就開始致力於逆滲透方面的研究，最早的逆滲透膜是由 Loeb 和 Sourirajan 於 1960 年製造出來的，為具高水通量和高拒鹽率的醋酸纖維膜。RO 薄膜孔徑分布範圍約在 $0.0001 \sim 0.001 \mu\text{m}$ (MWCO $< 1000 \text{ Da}$ 以下)之間，操作壓力在 $14 \sim 69 \text{ bar}$ 之間，一般來說可以分離所有溶鹽與無機分子和任何分子量大於 1000 Da 的有機物，主要的功能是阻擋金屬離子、鹽類等溶解性物質，水分子可通過薄膜成為純化的產物。大部分的非極性有機物 RO 薄膜都能去除，但對於極性有機物卻只有 $40 \sim 60 \%$ 去除率；至於溶鹽之脫鹽率最高可達到 99% ，而硝酸鹽離子的去除效率較差，只有 $85 \sim 95 \%$ 。當 RO 薄

膜於操作中受到各式不溶解物種阻塞時，會對薄膜產生不同之影響，表 2-11 為常見 RO 薄膜經常面臨之各式阻塞及其解決之道(盧文章等, 2002)。一般而言，以氫氧化鈉、EDTA、次氯酸鈉可有效清除有機物或微生物所造成的阻塞；酸性溶液(如：硫酸、鹽酸、檸檬酸)可有效清除由無機鹽類形成的阻塞物，此方法可有效控制薄膜阻塞。

薄膜之種類眾多，在各方面之使用有其應用範圍、技術性及經濟上等之明顯差異，表 2-12 是綜合比較各種薄膜分離程序操作原理、優劣點及主要應用範圍(方進忠, 1998)。



表 2-11 阻塞物對 RO 薄膜之影響及對策

阻塞物	物種描述	對 RO 之影響	濃縮液
積垢 (Scaling)	難溶性之無機鹽類沉積於薄膜進流面阻止水流通過	1. 主要降低對鹽類之去除率。	1. 降低回收率。
	常見物種有：CaCO ₃ 、CaSO ₄ 、	2. 升高淨穿透壓。	2. 調整 pH。
	2H ₂ O ₂ 、BaSO ₄ 、SiO ₂ 。	3. 緩慢減少產率。	3. 使用抗垢劑。
		4. 通常發生於末段。	4. 酸洗或含 EDTA 溶液清洗。
膠體 (Colloidal clays / silt)	懸浮固體物沉積於薄膜進流表面。有：SiO ₂ 、Fe(OH) ₃ 、	1. 快速增壓淨穿透壓。	1. 進行前處理。
	Al(OH) ₃ 、FeSiO ₃ 。	2. 減少產率。	2. 降低回收率。
		3. 減少去除率。	3. 增高離子強度。
		4. 通常發生於前段。	4. 電荷穩定化。
微生物	形成生物膜(Biofilm)，包括：細菌、微細藻(Microalgae)、	1. 主要降低產率。	1. 加入 NaHSO ₃ 。
	真菌類。	2. 降低鹽類去除率。	2. EDTA 系之鹼性溶液清洗。
		3. 可能增加淨穿透壓。	3. 移除活性碳濾床。
		4. 緩慢地發生。	4. 間斷性加入 H ₂ O ₂ 或 peracetic acid。
有機物	聚電解質、油脂 (Oil、grease)、腐植質 (Humic substance)、高 分 聚 合 物 (Polymer)。	1. 快速且主要造成產率降低。	1. 粒狀活性碳(GAC)過濾。
		2. 鹽類去除率緩慢增加。	2. Isopropanol 或 proprietary 溶液清洗。
		3. 穩定緩慢地造成淨穿透壓之增加。	3. NaOH 化學清洗。
			4. 次氯酸鈉。

表 2-12 各種薄膜分離技術之比較

分離方法	基本分離概念	驅動原理	膜之孔徑及選用	優劣點	應用範圍
微過濾(MF)	適合懸濁物體、高分子等之過濾分離	壓力差 (0.1 ~ 1 bar)	孔徑 0.05 ~ 5 μm 對稱性微孔薄膜	優： 1.高滲透性及物化抗性 2.可逆洗 缺： 孔隙易被細顆粒阻塞	1.過濾消毒澄清 2.可去除顆粒大小在 0.1 ~ 10 μm 之懸浮微粒
超過濾(UF)	適合懸濁物體、高分子以過濾分離，低分子物質以吸附分離	壓力差 (0.5 ~ 5 bar)	孔徑 0.001 ~ 0.1 μm 非對稱性微孔薄膜	1.低壓操作 (p 小) 2.高生產量 (水量大) 3.可逆洗	1.分離巨分子溶液 2.用於非溶解物質性，如：1 ~ 100 nm 之分子 3.可濾除較大之溶解性物質及非溶解性懸浮微粒，應用上比 RO 廣
逆滲透(RO)	低分子物質以吸附擴散分離	壓力差 (20 ~ 100 bar)	孔徑 0.001 ~ 0.01 μm 非對稱性皮層型薄膜	1.膜面之高濃度化及極化現象，使用上易阻塞 2.不可逆洗	溶液中鹽類及溶質之分離
電透析(ED/EDR)	懸濁物體、高分子等以吸附分離，低分子物質以離子電荷分離	電位差	孔徑 0.001 ~ 0.01 μm 陰陽離子交換膜	1.兩側正負電極定時轉換，可避免濃縮水道結垢 2.離子去除率：75 ~ 94 % 3.不用再生，無再生廢水	離子溶液脫鹽

2-3-2-2 薄膜構造與材質種類

由薄膜的形狀可決定膜組的構造，一般工商業常用的膜組形式有 4 種，分別為：中空纖維型、平板型、螺旋型及管狀型。

1. 中空纖維型(Hollo fiber)

中空纖維膜管匣的內徑約為 0.2 ~ 3 mm 之間，每個管匣內都裝有約 50 ~ 3000 個 40 ~ 80 μm 之中空纖維絲，模組中單位體積之膜面積(m^2/m^3)極大。由於內徑不大，管匣內的流動方式以層流居多，流速約在 0.5 ~ 2.5 m/s，雷諾數在 500 ~ 3000 之間。若水中含有膠體物質及懸浮物質，在處理時容易產生結垢的問題。其優點為膜之填充密度大；缺點為濃度極化現象大和不適合溶液內固形物之分離。

2. 平板型(Plate unit)

平板型乃是由圓版狀或長方形之平面膜相互間隔 1 mm 相互重疊而成，操作時若進流面含有 spacer 可增加水流之擾動，因而能降低薄膜的阻塞潛能。其優點為更換清洗膜面容易、膜之填充密度小及濃度極化現象小，適合溶液內固形物之分離(如：食品濃縮、廢水處理)；缺點為薄膜易發生破損之現象。

3. 螺旋型(Spiral wound)

螺旋狀模組為兩平面膜固定於多孔性支撐體(周圍封住)，單位體積之膜面積(m^2/m^3)極大。薄膜含有 feed spacer 和 carrier 這兩種組件，其中 feed spacer 之厚度約 0.76 ~ 1.1 mm，主要功能為增加紊流以減少濃度極化現象，流速約在 10 ~ 60 m/s，雷諾數在 100 ~ 1300 之間，而 carrier 則為濾液流動之通道，最後在中央收集管處匯集在一起。其優點為薄膜表面積大、構造簡單、價格低廉與薄膜容易更換，適合用於海水淡化及工業廢水；缺點為濃度極化不易控制、膜面容易造成嚴重結垢與不适合溶液內固型物之分離。

4. 管狀型(Tubular)

管狀薄膜管內徑約在 12.5 ~ 25 mm 之間，由數個似熱交換器的管狀結構組合而成，可通過薄膜的進流水稱為滲液(Permeate)，無法通過薄膜的稱為濃縮液(Concentrate)，濃縮液可由外殼金屬管排至膜末出口處。管狀薄膜管內的流動方式以擾流為主，流速約 2~ 6 m/s，雷諾數最好在 10000 以上，以減少薄膜之阻塞程度。此類膜管之優點為適合高量懸浮物或高粘度之物質、濃度極化現象小及容易清洗；缺點為膜之填充密度小、單位體積之膜面積(m^2/m^3)為四種模組中最小的。

以上四種模組之基本結構如圖 2-3 所示(方進忠, 1998)，基本特性如表 2-13 所示(劉茱娥, 1998)

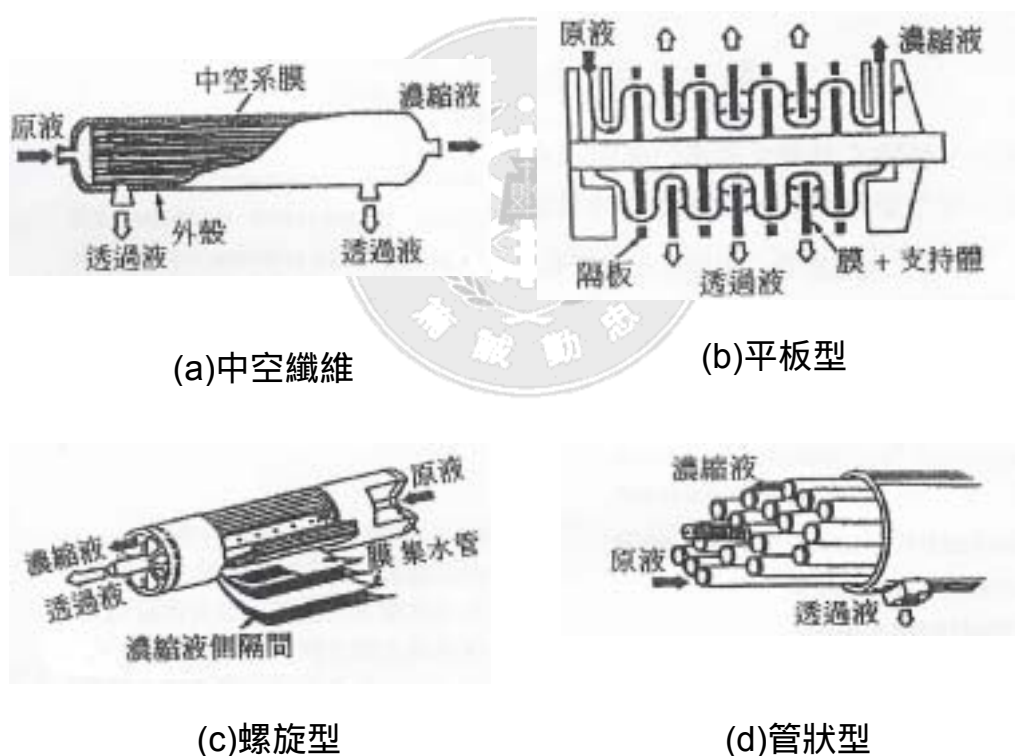


圖 2-3 4 種 RO 薄膜型體構造

表 2-13 四種主要模組之基本特性比較表

項 目 \ 類 型	中空纖維式	平板式	螺旋捲繞式	管狀式
組件結構	複雜	非常複雜	複雜	簡單
填裝密度 (m^2/m^3)	10,000~30,000	160~500	650~1,600	33~330
流層高度 (cm)	<0.3	<0.25	<0.15	>1.0
流道長度 (m)	0.3~2.0	0.2~1.0	0.5~2.0	3.0
流動型態	層流	層流	湍流	湍流
抗污染性	很差	好	中等	很好
膜清洗難易	(內壓) 較易 (外壓) 難	易	難	(內壓) 易 (外壓) 難
膜更換方式	組件	膜	組件	膜或組件
膜更換難易	-	易	-	(內壓) 費時 (外壓) 易
膜更換成本	較高	低	較高	中
對水質要求	高	較低	較高	低
欲處理成本	高	低	高	低
能耗/通量	中	中	低	高
工程放大	中	難	中	易
適合領域	超純水處理	生物、製藥、 食品、環保	水處理	生物、製藥、 食品、環保
應用目的	澄清、提純、 濃縮	澄清、提純、 濃縮	澄清、提純、 濃縮	澄清、提純、 濃縮
是否適用於高壓操作	可以	可以、困難	可以	可以、困難

造價 (美金/m ²)	5~20	100~300	30~100	50~200
-------------------------	------	---------	--------	--------

薄膜材料是由各種不同的高分子有機物與無機材料所組成的，可分為親水性與疏水性兩種。親水性的薄膜容易吸收水分呈濕潤狀態，具較高的表面張力；疏水性的薄膜其對水的親和力較低，表面張力亦較低。工商業上常見的薄膜材質有以下四種，分別描述如下：

1. 醋酸纖維膜(Cellulose acetate, CA)

CA 膜是早期發明的一種薄膜材料，其主要是將紙漿纖維素經乙醯基化後得到之物質。CA 膜為一表面平滑的親水性薄膜，較不易吸附溶質，因此不會增加薄膜阻塞的程度。CA 膜之優點為容易製造且價格低廉；缺點為對於酸鹼物質及氧化劑的抵抗力不佳、不耐溫度及 pH 值變化、易滋長生物及被微生物分解。圖 2-4 為 CA 膜之分子結構式。

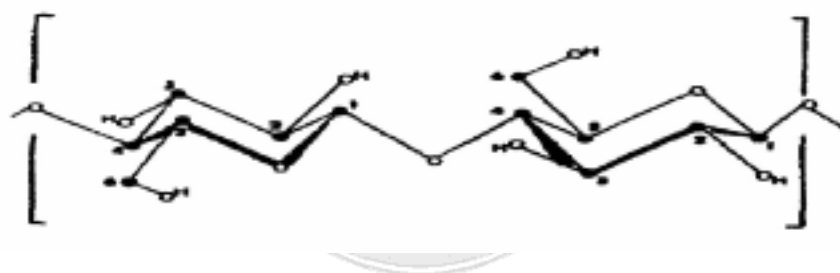


圖 2-4 醋酸纖維膜之分子結構式 (林正芳, 2000)

2. 聚磺膜(Polysulfone, PS)

PS 材質近年來已被廣泛的應用於 UF 及 MF 膜之製造，其分子結構式為一連串的二苯磺結構，如圖 2-5 所示，結構式中的聚磺胺是以 SO₂ 官能基相連，芳香族結構共振之靜電吸引力可使官能基變得穩定，而官能基上的氧原子分別含有兩對自由電子，會以氫鍵和溶質中的分子鍵結。PS 膜具有穩定性強、抗氧化物質與耐溫度及 pH 值變化的優點。

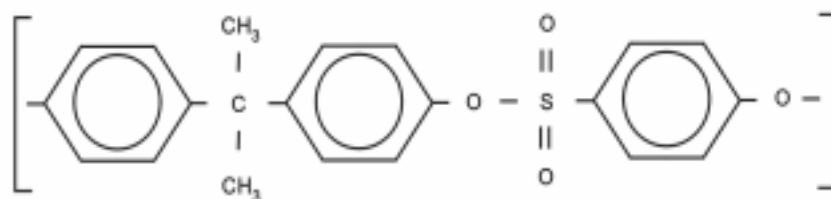


圖 2-5 聚磺膜之分子結構式 (林正芳, 2000)

3. 聚醯胺基(Polyamind, PA)

CONH 為 PA 膜之官能基，其 pH 值之操作範圍為 4 - 11，操作溫度最高可達 39℃，因此可知其物理及化學特性有較高的穩定性，但缺點為容易被生物分解及抗氧化力差。

4. 複合膜薄膜(Thin-Film Composite, TFC)

TFC 膜是由兩層膜所構成的，上面那一層超薄薄膜可增加 TFC 之抗壓性及去除溶質功效，且具選擇性；下面那層為多孔性薄膜，可降低濾液通過薄膜時之阻力，不具選擇性。TFC 膜之優點為耐高壓、耐酸鹼、耐高溫、對化學物質抗藥性高、不易積垢及污染物容易去除。

5. 聚丙烯(Polypropylene, PP)

PP 膜可處理高達 140℃ 的進流水，其 pH 值操作範圍在 2 - 11 之間，韌性及耐化學腐蝕性皆佳。

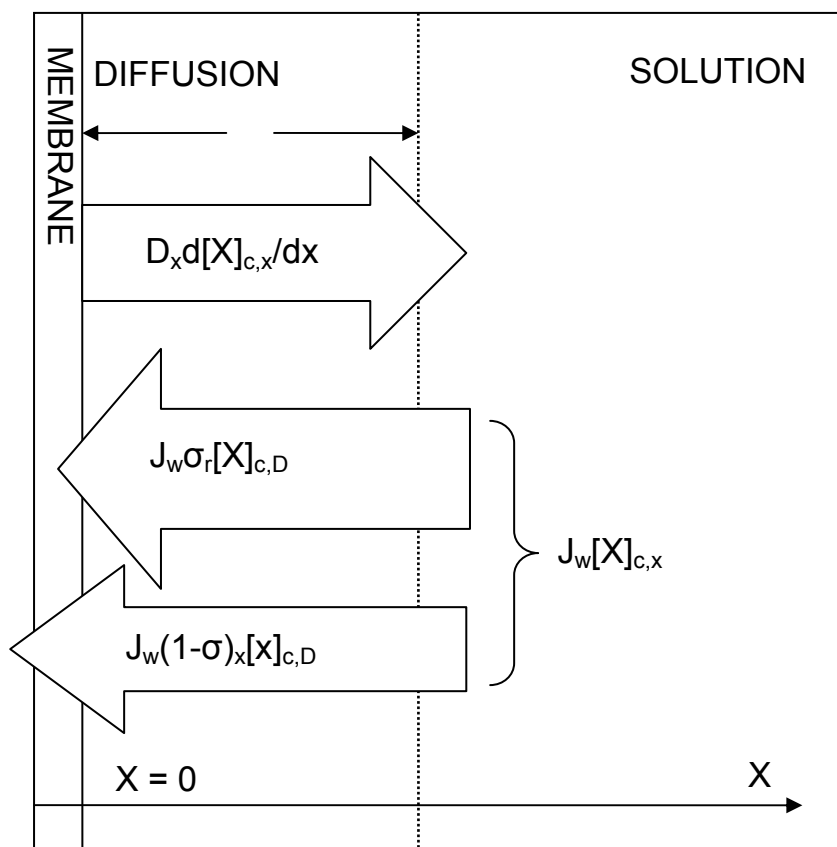
2-3-2-3 薄膜之操作條件暨積垢條件

根據國外操作 RO/UF 薄膜的經驗可得知，RO/UF 薄膜要能夠成功地長期操作應用在廢水處理廠，必須考慮到以下三個因素：(1)前處理裝置；(2)薄膜系統設計；(3)系統操作及維護。前處理效果對逆滲透設備有決定性的影響，若不設置前處理裝置，逆滲透設備會因膜面積垢及惡化而快速降低操作效能。膜面積垢及惡化之原因很複雜，若前處理效果佳，則薄膜之處理能力約呈一定值；在較差的前處理情況下，就需要用化學清洗(Cleaning)和停

機沖洗(Flush)薄膜，才能使薄膜恢復其原本之處理能力。在較差的前處理情況下對薄膜所造成之損害，即使用清洗亦不能恢復。離子通過率及薄膜壓力降在正常操作情況下，均會維持在一定值，因此，若離子通過率及薄膜壓力降增加時，表示有 Scaling 甚至是 Fouling 現象產生。

以薄膜程序進行水處理工程，主要的問題是薄膜之滲流率會隨著薄膜操作時間增加而遞減，使得產水量減少、縮短薄膜使用壽命並使薄膜程序的經濟效益降低。造成薄膜滲流率衰減的原因包括：(1)濃度極化；(2)膜面積垢；(3)薄膜性質改變；(4)進流水性質改變。其中又以濃度極化與膜面積垢為最主要的原因。濃度極化係指薄膜過濾中一項不可避免的基本現象(如圖 2-6)，由於薄膜過濾程序所造成水中溶質之部分或全部去除，使得溶質於薄膜表面之濃度較原來進流液之濃度高，依照擴散理論的觀點，如此濃度增加會產生一個向後擴散的潛勢(Back-diffusion)，可表示成： $D_x d[X]_{c,x} / dx$ ，其中 D_x 為溶質之擴散係數，薄膜表面邊界層內之 back diffusion 與溶質正常過濾方向相反，造成薄膜滲流率衰減的現象，謂之濃度極化(林正芳, 2000)。

濃度極化對薄膜過濾所造成的影響包括：(1)使薄膜表面化學潛能增加，降低過濾驅動力；(2)薄膜表面溶質濃度達飽和時，會發生沉澱或形成膠體層(Gel layer)，增加質傳阻力；(3)隨著濃度極化現象的發生，膜面附近的溶質濃度升高，也增加不可逆積垢產生的機會；(4)隨著膜面附近濃度升高，增加溶質穿透機會，使滲流液水質變差。濃度極化造成薄膜滲流率衰減會在薄膜開始操作後很短的時間即發生，通常小於 1 分鐘，且在此一滲流率迅速下降後，因濃度極化所造成的滲流率衰減即維持在一穩定的範圍。天然有機物被認為是造成薄膜不可逆積垢的主要原因，進流液中若含有黏土物質與水溶解性有機質，則薄膜會發生滲流率衰減現象，以 SEM 顯微照相發現積垢表面的薄膜產生一層 30 ~ 50 μm 的膠體層，因此推測水中天然有機物與黏土物質吸附於薄膜表面所共同形成之膠體層，係造成薄膜膜面積垢的主要原因(林正芳, 2000)。



J_w : 溶液中水通過薄膜之通量

σ_r : 溶質的去除效率

圖 2-6 濃度極化的反應機制簡圖

NF 或 RO 薄膜除了可用流通量來評估薄膜的積垢情況外,亦可用 SDI、LSI 及 MPI 等薄膜積垢指數來評估膠體或懸浮物在薄膜表面上形成膠體層的程度(Mairal, *et al.*, 1999)。

膠體表面均有相當之界達電位(Zeta potential), 界達電位是表示膠體穩定之重要因素,較穩定之膠體其電位需達-30 mv;另一種較實用之膠體穩定度表示法為 SDI(Silt Density Index), SDI 裝置如圖 2-7 所示,測量方法為在 30 psi(207 kPa),進水通過 0.45 μm 之 Millipore 濾膜之速率,其計算方式如下(中技社, 1988):

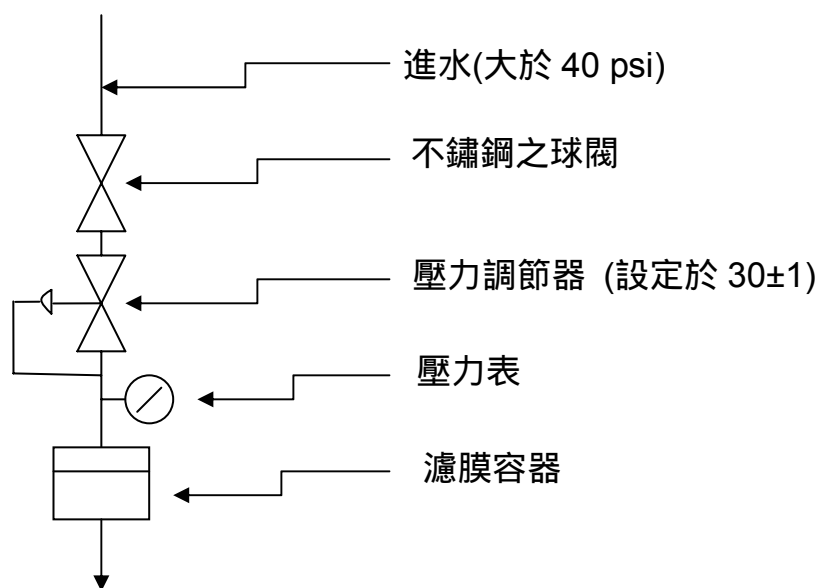


圖 2-7 SDI 之裝置示意圖

$$SDI = \frac{\%P_{30}}{t_t} = \frac{100(1 - \frac{t_i}{t_f})}{t_t} \dots\dots\dots(2-1)$$

P_{30} ：在 30 psi 操作壓力下， P_{30} 必須小於 75 %，否則可減少 t_t 再做。

t_t ：全部操作時間，平時以 15 min 計，但若 $P_{30} > 75\%$ 可減少時間。

t_i ：最初收集 500 mL 所需之時間。

t_f ：經過 t_t 後收集 500 mL 水樣所需之時間。

SDI 及界達電位和積垢之關係如表 2-14 所示，一般若進水 $SDI < 1$ 可不需前處理，湖泊、河川及水庫之水源 SDI 值在 10 ~ 175 左右，海水 SDI 值亦相當不穩定，故在逆滲透系統中，防止膠體積垢之前處理相當重要(中技社, 1988)。

表 2-14 薄膜積垢現象與 SDI 及界達電位之關係

SDI 數值	界達電位	膠體積垢情形
< 3.0	0 ~ 15 – 30 mv	積垢情形輕微
3.0 ~ 5.0	0 ~ 15 mv	中度積垢現象，需加入適當前處理設備。
> 5.0	不顯著	嚴重之積垢現象，需增加前處理設備。

LSI 可用於評估金屬化物之沉積性或腐蝕性，當 $LSI > 0$ 表示進流液中有碳酸鈣的析出，將沉積於薄膜上；若 $LSI < 0$ 表示水中的鈣與碳酸根是以溶解性離子的型態存在。因此，LSI 為薄膜操作時用來評估水中碳酸鈣是否沉積之重要指標。

MFI 可用於判定天然顆粒在薄膜積垢層之大小(Siobhan, *et al.*,2000)，其與進流液中顆粒濃度高低有關，可用公式(2-2)計算：

$$MFI = \frac{\eta 90(1-\varepsilon)C_b}{\rho_p d_p \varepsilon^3 \Delta P A^2} \dots\dots\dots(2-2)$$

η ：進流液之黏滯係數。

ε ：積垢層之孔隙度。

C_b ：進流液中顆粒濃度(kg/m^3)

P ：積垢層顆粒間之密度(kg/m^3)

d_p ：顆粒直徑(m)

ΔP ：操作壓力 (bar 或 N/m^2)

A ：進流液通過孔徑 $0.45 \mu\text{m}$ 時薄膜過濾之面積，
文獻中為 $13.8 \times 10^{-4} \text{m}^2$ 。

2-3-2-4 薄膜應用實例

Bes-pia, *et al.*, (2002)利用混凝作為紡織廢水之前處理，再分別用 UF 及 NF 薄膜回收紡織廢水，由於染料的粒徑比 UF 膜的孔徑小，因此經 UF 膜處理後的 COD 值及電導度並無明顯降低，但經過 NF 膜處理過的廢水，電導度可降到 0.50 ms/cm，COD 的去除效果更是顯著，從 780 mg/L 降至 25 mg/L 以下。

在阿爾及利亞 Abdessemed, *et al.*, (1999)利用實驗室規模的砂濾結合 UF 膜來進行 Baraki 廢水處理廠廢水的回收再利用，此研究室用導管式的無機膜對污水中有機物質、懸浮固體(SS)及濁度的去除效率非常好，COD 值降低到 12 mg/L，BOD 則只有 5 mg/L，並發現積垢可以改善薄膜的去除效率，因為積垢的產生，大部分的溶質(即小分子)容易被截留。然而，此研究亦發現經由 UF 薄膜程序的處理水中，Ammonia 的含量會高於傳統的生物處理程序，主要是由於消化作用所導致，但是儘管 Ammonia 不易被去除，處理過的水仍可作為食品製程中的洗滌水。

設置於澳洲的 Pacific Power's Eraring Power Station 利用 MF 薄膜及 RO 逆滲透裝置純化二級放流生活污水，MF 膜可去除懸浮物質、消毒及去除消毒副產物，RO 膜則可去除溶解性物質，處理過後的水符合鍋爐用水、冷卻水塔用水及消防系統用水等之標準，達到回收再利用之目的(Masson, *et al.*, 1996)。

2-3-3 臭氧

2-3-3-1 臭氧之基本物理、化學性質

瑞士科學家 Schonbein 於 1840 年首先發現臭氧的存在，將其命名為 Odorant(Greek)。臭氧為一種化學性質相當不安定的反應性物質，隨著壓力及溫度的改變而以固相、液相或氣相存在，一般在室溫下為無色氣體，但隨著溫度與壓力的不同，其外觀會變化成黑藍色液體或藍黑色晶體。臭氧有一

種類似魚腥味之臭味，具有毒性，會刺激眼鼻之黏膜，通常臭氧濃度在 0.01 ~ 0.02 mg/L 即可嗅到臭味，若接觸時間過長，就會引起頭暈、口乾舌燥、嘔吐等症狀。

臭氧是由三個氧原子所組成，鍵長為 1.278 Å，鍵角為 $116^{\circ}49'$ ，每一個氧原子為 sp^2 軌域，具有共振體結構（如圖 2-8），可被鍵結或其它未成對電子填滿，同時 P 軌域也會提供四個電子。臭氧的分子量為 48，是氧的同素異形體，熔點為 -192.5 ± 0.4 ，沸點 -111.9 ± 0.3 ，比重 1.658，液狀 O_3 ($90.2^{\circ}K$) 之介質常數為 4.79，溫度 -111.9 時之蒸發熱為 3410 kcal/mole， -183 時為 3650 kcal/mole。偶極矩為 0.49 - 0.58 debye。臭氧其他物化特性如表 2-15(李坤諱, 2001)。



圖 2-8 臭氧共振結構圖

O_3 是一種氧化力極強的氣體，在自然界中其氧化電位為 $-2.07 V$ ，僅次於 F_2 、 OH 及 O 而已。因此， O_3 可以氧化有機物及無機物。在水中臭氧可與氫氧根離子 OH^- 反應產生還原電位更高的氫氧自由基 OH （氧化還原電位為 $+2.80 V$ ）。因此，常被運用於飲用水、都市污水、工業廢水等處理，對於氧化分解色度、臭味與酚類等有機物質成效顯著；另其殺菌效果亦佳，在歐洲國家部分飲用水處理即以臭氧作為消毒劑。

2-3-3-2 臭氧與有機物的反應機制

根據 Hoigne 和 Bader 等學者在 1976 年提出之臭氧在水中與有機物的反應，可將反應區分為以下兩種途徑(圖 2-9)：

1.直接反應機制(Direct Ozonation)

臭氧分子直接和有機物作用時具有較高的選擇性與專一性，因此一般的反應速率比自由基式的連鎖反應慢。因臭氧分子的結構是屬於共振型態，所以能夠以 1,3 電偶極加成(1,3-Dipolar cyclo addition)、親電性(Electrophilic)及親核性(Nucleophilic)三種反應與水中的有機物進行化學反應。以下將說明這三種與有機物反應之機制(Langlais et al., 1991)：

(1).1,3 電偶極加成 (Cyclo addition or Criegee mechanism)

因電偶極的結構，使得臭氧分子與不飽和鍵進行 1,3 電偶極的加成反應，使臭氧分子形成臭氧化物(Ozonide)，爾後在水溶液中進一步的分解成羰基化物(醛或酮)及兩性離子(Zwitterion)，並迅速生成羰基-過氧基化合物，隨後又分解成羰基與過氧化基。

(2).親電性反應 (Electrophilic reaction)

此反應機制為攻擊分子周圍強電子密度的位置。當水中的芳香族提供電子官能基(Electron donor groups)，如：OH、NH₂、NH₃之化合物，臭氧會進行親電性反應，在攻擊分子周圍之強電子密度的官能基的同時，臭氧會一面進行鄰-對(Ortho-Para)位的取代反應。若芳香族環具有拉電子的官能基，如：-COOH、-NO₂，則較不易與臭氧反應。

(3).親核性反應 (Nucleophilic reaction)

此機制產生的主要原因是由於臭氧會與碳原子上拉電子基發生反應。臭氧分子會與不飽和芳香族及直鏈化合物上的特殊官能基(如：-COOH、-NO₂)反應，因此臭氧的作用具有選擇性。

由以上三種機制可以說明臭氧的直接反應機制具有高度之選擇性與專一性，特別對於芳香族、不飽和脂肪族及某些特定官能基等，擁有非常高的

反應潛勢。

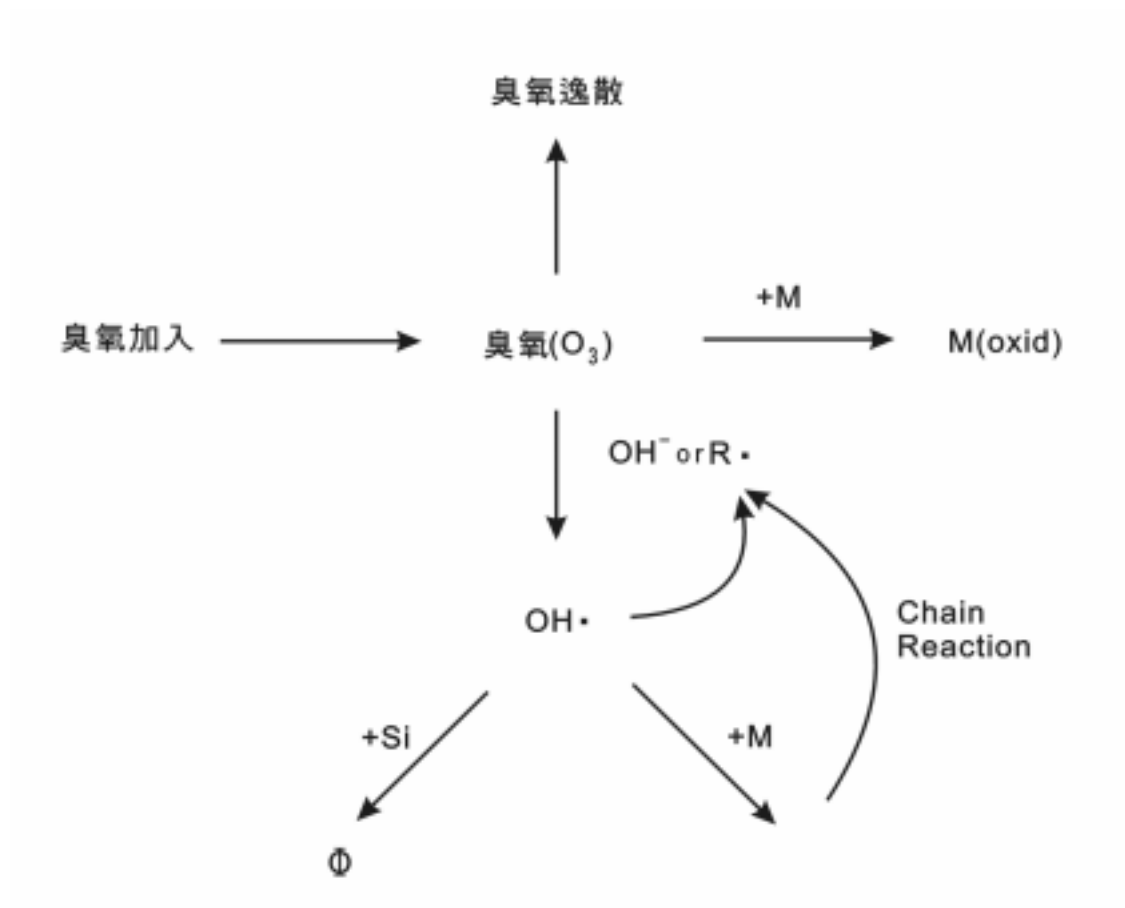
表 2-15 臭氧基本特性

性 質	特 性	性 質	特 性
形成	光化反應及高壓放電	分子量	48
毒性	有	比重 (air = 1)	1.658
重量 (0 , 1 atm)	2.144 g	臨界溫度	-12.1
熔點 (760 mmHg)	-251	臨界壓力	54.6 kgf/cm
沸點 (760 mmHg)	-112	臨界體積	0.437 g/mL
氧化電位	-2.07 E ⁰ V	臨界密度	0.147 l/mole
吸收波長	2537 Å	氣態密度 (0)	2.144 g/L
表面張力(-183)	48.4 dyne/cm	蒸發熱(-112)	316 kJ/g
黏滯性 (液態, -183)	1.55±0.22 cp	生成熱(H, 25)	144 kJ/mole
自由能(F, 25)	135.1 kJ/mole	溶解熱 (H ₂ O, 18)	15.3 kJ/mole
游離能	12.8 eV	偶極矩	0.53±0.02 D
氣味 (< 5 mg/L) (> 5 mg/L)	類似青草味 辛辣味	顏色 (低濃度) (高濃度)	無 藍色
熱容常數, Cp (100) (-173)	43.4 kJ/mole-deg 33.2 kJ/mole-deg	液態密度 (-183) (-195.4)	1.151 g/mL 1.614 g/mL
火荷 S+R S	234.5 kJ/mole-deg 1.59 kJ/mole-deg	水中溶解度 (0) (20)	20 mg/L 8.92 mg/L
磁化率 氣態 液態	2×10 ⁻⁹ cgs units 1.5×10 ⁻⁷ cgs units	熱膨脹係數 (-183) (-112.4)	2×10 ³ 2.5×10 ³

2. 自由基式連鎖反應(Free radical type chain reaction)

此反應為臭氧快速分解成氧化力更高的氫氧自由基後,再進行自由基的連鎖氧化反應。臭氧在水中經過一連串的連鎖反應後,分解成氧化還原電位更高的反應性自由基(Reactive free radicals),包括 HO 及 HO_2 。影響臭氧在水中自行分解(Auto decomposition)最重要的因素為水的 pH 值,當 pH 值越高,其 OH^- 的存在會促使臭氧被分解,使自由基連鎖反應比臭氧直接性反應更加盛行。

一般水中均含有微量或巨量的有機或無機物質,導致溶入水中臭氧進行分解的反應變得更複雜,如圖 2-10 所示(Masten and Davies, 1994)。某些特定物質在參與水中臭氧分解反應時,會扮演不同的角色,如甲酸、 HO_2^- 、 OH^- 、亞鐵離子等作為誘使者(Initiators),如甲酸、乙醇、臭氧等作為提升者(Promoters),如碳酸根離子、Tertiary alcohols 作為抑制者(Inhibitors)(Staehelin and Hoigne, 1985)。氫氧自由基與有機物的反應較不具選擇性,除了能氧化不具飽和鍵的化合物外,還能與具有飽和鍵的脂肪族化合物反應。但自由基與有機物的連鎖反應可能會與水中碳酸根、碳酸氫根或磷酸根離子進行中止反應(Termination),生成不具活性物質而中止連鎖反應。



M : solute

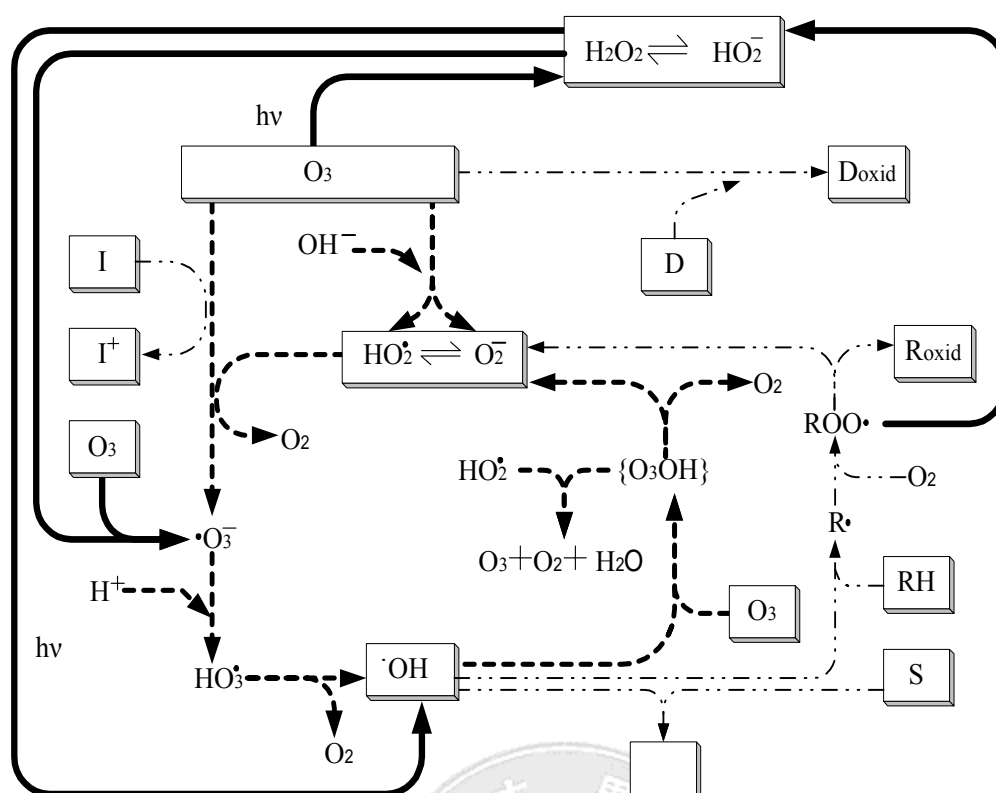
M (oxid) : oxidized solute

Si : free radical scavenger

R : free radicals which catalyze the ozone decomposition

Φ : products which don't catalyze the ozone decomposition

圖 2-9 臭氧與水中有機物之反應機制



The dark reactions that occur in “pure” water are shown in ----. The additional dark reactions that may occur when reactive solutes are present are shown in - · - ·. D is a compound that can react directly with ozone; I is a compound that, when it reacts with it reacts with ozone via an electron transfer reaction, produces the ozonide radical ion (i.e., it is an initiator of ozone decomposition); RH is a promoter of ozone decomposition; and S is an $\cdot\text{OH}$ scavenger. Propagation of the chain reaction may occur by the reaction of RH with $\cdot\text{OH}$ to form an organoperoxide radical, $\text{ROO}\cdot$. Termination of chain reaction may occur via reaction of S with $\cdot\text{OH}$ to form a secondary radical Φ , which does not participate in the chain reaction. Additional reactions in $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and/or O_3/UV system are shown in ———.

圖 2-10 臭氧在水中分解路徑

2-3-3-3 臭氧應用實例

Marcucci 及 Tognotti(2002)將位於義大利 Pontedera 的 Piaggio 工廠之廢水回收進行模廠實驗，程序中先以物化方法做前處理，分別再經由活性碳過濾、臭氧氧化後續接 RO 逆滲透處理及 UF 薄膜後續接 RO 逆滲透處理等不同的處理程序。當臭氧的使用劑量由 10 升到 40 g/m^3 ，水中的色度會被完全去除，而 COD 及細菌數都有明顯的減少。使用臭氧氧化程序，除了可

以減低廢水的色度、臭味、可氧化之化合物、Fe 及 Mg 濃度之外，還能去除病毒及細菌，防止薄膜產生生物性阻塞。

在西班牙 Pena, *et al.*, (2003) 研究以臭氧對經生物前處理的糖蜜廢水做化學氧化處理，他們以批次(Batch)實驗來完成臭氧的劑量與反應時間對色度去除影響、分子量分佈及脫色動力學的分析。在 20 分鐘的反應時間內當臭氧劑量大於 4.2 g/h，色度即可去除 80 % 以上，若反應時間延至 30 分鐘，則去除效果可提升到 90 %。就有機物的去除而言，臭氧的使用劑量增加會導致 COD 之去除率也隨之上升，但由於廢水中的褐色化合物會首先與臭氧反應，直到色度有下降，臭氧與有機物的氧化反應才會慢慢增加，因此廢水再與臭氧反應 30 分鐘內只能使 COD 減少 15-20 %。

2-3-4 逆滲透

2-3-4-1 逆滲透原理

1784 年 Nallet 發現滲透現象，滲透膜的發現與應用直到 1860 年才發現，自 1960 年到 1970 年，大量進行膜在除鹽中的應用，亦即利用電能、壓能的除鹽技術等的研究。1951 年美國制定鹽水轉換法，同時在內務部設定鹽水局(O.S.W.)，開始實行關於海水除鹽技術的計畫，Florida 大學的 Reid 在 1953 年向 O.S.W.提出逆滲透法用於海水淡化的可能性。O.S.W.關於逆滲透法的最初報告是由 Florida 大學的 Breton 在 1957 年提出，報告中指出醋酸纖維素膜能有效的應用在食鹽的分離，之後還有其他的研究發明除鹽、透水性能優良的膜的製作方法(劉馨遠等譯, 1995)。逆滲透法除了用於海水除鹽之外，還可應用在電鍍廢水的處理、印染廢水的處理、紙漿廢水處理、乳酪乳漿的濃縮回收與糖液果汁的濃縮等等。

逆滲透的原理如圖 2-11(a)與(b)所示，所謂的逆滲透就是逆著自然滲透壓加壓而獲得之淨水。當用需要處理的廢水代替溶液時，若在廢水方面加上比滲透壓更高之壓力時，水就會按與圖 2-11(a)所示相反方向滲透。如此，

只有廢水中的水通過半透膜移向清水之一邊，這種水稱之為處理水，剩下的廢水變為濃縮液(茹至剛, 1995)。

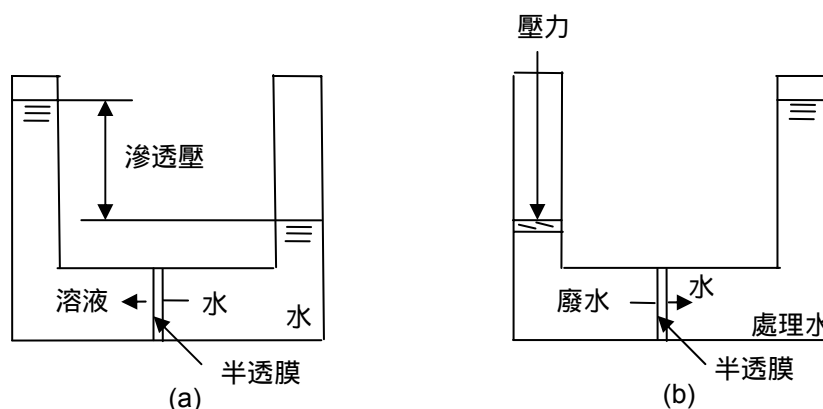


圖 2-11 逆滲透之原理

逆滲透法具有以下幾個優點：

- (1) 在常溫、未發生相變化的條件下，可對溶質與水進行分離。因此可避免由於熱而產生的被處理液中溶質的變性、水垢化與材質腐蝕等問題。
- (2) 淡化所需的能量很少。
- (3) 除了某些特殊的無機物與有機物外，不論被去除物是溶解性的或是非溶解性的，都能去除無機性與有機性成分。
- (4) 用壓力作為分離的原動力，故設備簡單、操作方便。

逆滲透法的缺點為分離中最重要作用的膜之物理、化學強度不大，容易產生膜污染，膜的使用壽命有限，更換膜需要費用等。如果未來能克服以上各缺點，由於它具有耗能少的特點，將來必可成為被缺水與能源費用上漲所困擾的工業國家所可望的一種廉價淡水製取技術(劉馨遠等譯, 1995)。

2-3-4-2 逆滲透應用實例

Qin, *et al.*, (2003) 用 UF/RO 來再製鋁工廠的沖洗廢水，其用 3 種 UF 薄膜及一種 MF 膜做前處理，UF 薄膜之 MWCO 分別為 13000、50000 及

100000，SDI 值為 1.1、1.7 及 3.1；MF 薄膜的孔徑為 0.2 μm ，其 SDI 值為 3.3。因 MWCO 50000 之 UF 薄膜的通量最大，因此選擇其當作沖洗廢水之前處理程序，而後再用 RO 膜進行再製的程序。經過 RO 處理之後，其 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ni^{2+} 、 Cl^- 及 SO_4^{2-} 之濃度都比都市用水水質低，Fe、P 及 NO_3^- 之濃度與都市用水相似，電導度低於 32.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，濁度、TOC 及 pH 的濃度皆比都市用水水質低。

Bodalo-Santoyo, *et al.*, (2003) 研究應用 RO 膜減少目前工業廢水中的污染物。由實驗結果可得知，HR95PP 薄膜可去除 93 % 的電導度， SO_4^{2-} 之去除率高達 99 % 以上。pH 值對於薄膜的去除效果有很大等影響，以 NH_4^+ 為例，在 pH=7.7 時，其去除率有 95.1 %，但在 pH=11.4 時，其去除率卻只有 7.7 %。

Bohdziewicz, *et al.*, (1999) 在波蘭應用 RO 及 NF 薄膜去除地下水的硝酸鹽。NaCl 用 SS 膜可去除 98 %，用 SX 膜只能去除 55 %。自來水 NF 膜處理後， Mg^{2+} 、 Na^+ 、 NO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 及 SO_4^{2-} 之濃度均有降低。之後再進行 RO 程序，其在薄膜表面會形成由 CaSO_4 、 CaCO_3 構成的阻塞物，滲透壓會限制 RO 程序的效率。

2-3-5 電透析

2-3-5-1 電透析原理

電透析法最早在 1940 年級開始應用，1950 年美國鹽水研究機構用電透析法研究海水淡化，之後歐洲經濟合作機構(OEEC)、以色列貝爾謝勒沙漠及日本等等，也陸續的研究用電透析法淡化海水濃縮製鹽。這門 50 年代開始發展的新技術，最初僅應用於海水淡化，之後逐漸發展利用工業生產中的分離、淨化、濃縮及廢水處理等方面。電透析法還可用於處理放射性廢液、電鍍液的回收、處理亞硫酸紙漿廢液、提供鍋爐用水與電子元件用之超純水等(茹至剛, 1995)。

海水或鹹水中的鹽分，能夠解離為陽離子及陰離子。因此，在直流電場

作用下,利用只能通過陽離子之陽離子交換膜與另一種只能通過陰離子的陰離子交換膜,分別選擇性的去除水中之陽離子與陰離子,而達到分離、濃縮及淡化之目的。離子交換膜為對離子有選擇性的半透膜,即陽離子交換膜(苯乙烯磺酸型) $R-SO_3^-$ 構成足夠強烈的負電場,其中正離子易通過,而負離子難通過。陰離子交換膜(苯乙烯季胺型) $R-CH_2N^+(CH_3)_3$ 構成足夠強烈的正電場,負離子易通過,而正離子難通過。多層電透析裝置,由交錯之陰陽離子交換膜當隔板隔開,形成濃縮室及淡化室,在通過直流電後,一半隔室溶液中陰陽離子分別穿過陰離子交換膜與陽離子交換膜,向陰陽兩極方向移動。因此,隔室中的水不斷地淡化,形成淡化室,另一半隔室的溶液中的陰陽離子,由於膜之選擇性及同性電荷相斥、異性相吸的作用,不能通過陰陽極,同時要接受相鄰淡水室遷移而來的離子,因此隔室內的水溶液不斷地變濃,形成濃縮室(茹至剛, 1995)。電透析脫鹽與濃縮原理,如圖 2-12 所示(劉馨遠等譯, 1995)。

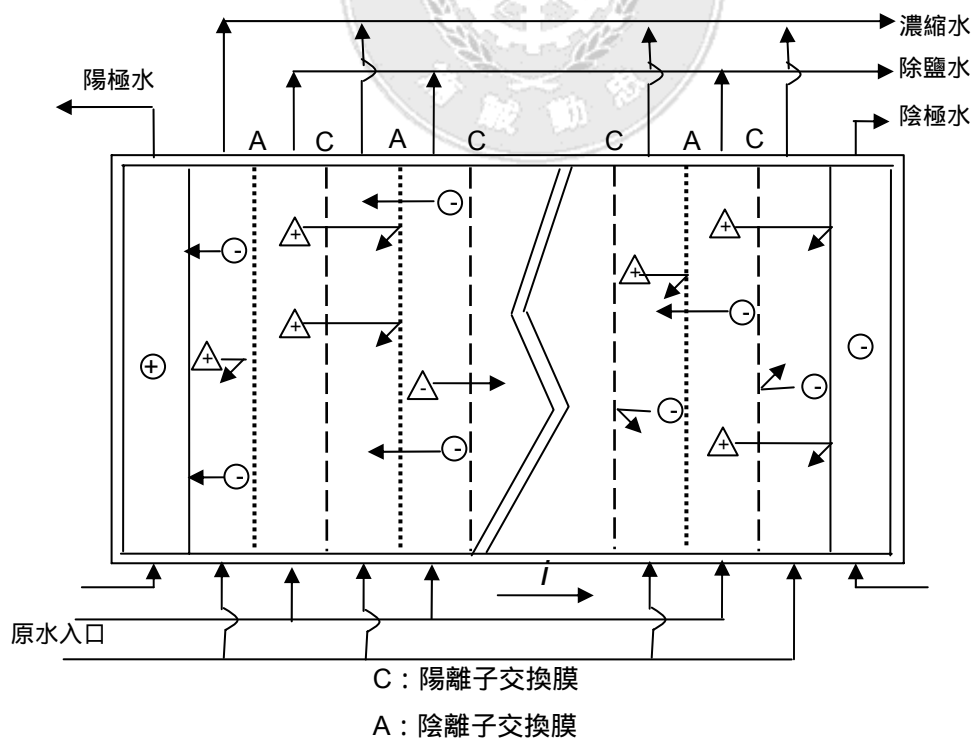


圖 2-12 電透析法的原理

2-3-5-2 電透析應用實例

Wang, *et al.*, (2000)研究以電透析(EDI)結合 RO 前處理系統製造超純水，在電透析中是以成對方式用 4 個薄片區隔離子交換膜，其產水率為 20 L/hr，電導度 12 ~ 18 M⁻¹·cm，若以電導度 400 μm/cm 的原水經過 RO 前處理後，去除約 95 %礦物質，導電度可降至 20 μm/cm 以下。

Verbeek, *et al.*, (1998)以數學模式對 EDI 系統中離子交換及供給電能進行模擬 而 Spiegel, *et al.*, (1999)亦曾以 EDI 研究對水中低濃度(200 mg/L 左右)銨離子(NH₄⁺)之移除，其結果發現以單一 EDI 程序以 30 mA/cm² 之供給能量下處理 6 小時，可移除 95.8 %之 NH₄⁺，若改以兩階段式 EDI，則可提升至 99.9 %。其結果電流密度與離子去除率間亦有相關性。

在國內 EDI 系統目前於工業上之應用尚屬起步階段。若將其與 RO 及離子交換做綜合性比較如表 2-16 所示(鄭建南, 2001)。



表 2-16 高級處理系統特性之比較

項目	離子交換 (IX)	電透析法 (EDI)	逆滲透法 (RO)
原水電導度限制 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	< 1000	< 3000	< 15000
產水電導度 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	< 5.0	< 600	< 600
除鹽率(%)	< 95	80 左右	> 96
造水率(%)	水質越差，造水率 越差，約 50 ~ 80	約 50 ~ 80	> 50 ~ 80
設置成本	20 萬元/ m^3 (含前處理系統)	6 萬元/ m^3	0.5 ~ 1.5 萬元/ m^3
操作成本	30~40 元/ m^3 (含前處理系統)	3~4 元/ m^3	4 元/ m^3 (含人事費)
綜合說明	1. 設置及操作成本 偏高 2. 需設置適當前處 理設備 3. 有再生酸鹼廢液 處理問題	1. 可容忍較差水質 (雜質)之原水 2. 適合回收低濃度 酸鹼廢液等資源 回收用途，或低 電導度廢水之回 收 3. 原水濃度太高或 級數太多，除了 高耗電量，除鹽 效率會降低 4. 有濃縮液排放問 題，膜清洗容 易，不易阻塞	1. 可處理高電導度 原水 2. 須注意前處理成 效、堵塞及淤塞 的問題 3. 有濃縮液排放問 題 4. 經濟效益較高

第三章 實驗材料與方法

3-1 實驗材料與設備

3-1-1 混凝試驗

本實驗使用的 3 種混凝劑分別如下：

1. 硫酸鋁($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)：

分子量為 666.42，量取 19.46 g 之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 以 DI Water 定量到 1 L，即為 10000 mg/L as $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 儲備液。

2. 氯化鐵($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)：

分子量為 270.30，量取 16.65 g 之 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以 DI Water 定量到 1 L，即為 10000 mg/L as FeCl_3 儲備液。

3. 多元氯化鋁(PACl)：

為豐原淨水廠所使用濃度為 10 % (= 100000 mg/L)液態多元氯化鋁。

混凝設備採用台灣中全儀器工業有限公司 CJ-600 型瓶杯試驗機，主要是用來進行瓶杯實驗(Jar test)決定混凝劑之最佳加藥量。

3-1-2 砂濾試驗

砂濾裝置主要是以蠕動幫浦抽取水樣至濾料填充管內。填充管為一內徑 4.1 cm，高 1 m 的壓克力管。砂濾使用之雙層濾料分別為石英砂(下層)及無煙煤(上層)，石英砂及無煙煤在使用前先以 DI Water 洗淨，再置入 105 烘箱中烘乾後備用。

3-1-3 UF 薄膜設備

UF 薄膜設備採用美國 Millipore 公司 TANKFIX01 型，所採用的 UF 薄膜之分子量切割點(MWCO)分別為 30 k 及 1 k，型號為 PLTK 07610 及 PLAC 07610，均屬親水性 Regenerated Cellulose 材質。薄膜第一次使用時，需將亮面朝下以 DI Water 浸泡 20 分鐘，反覆 3 次以去除薄膜之雜質，使用完畢後以 0.1 N NaOH 保存，避免微生物滋生，下次使用前需用 DI Water

沖洗薄膜再進行分離程序。

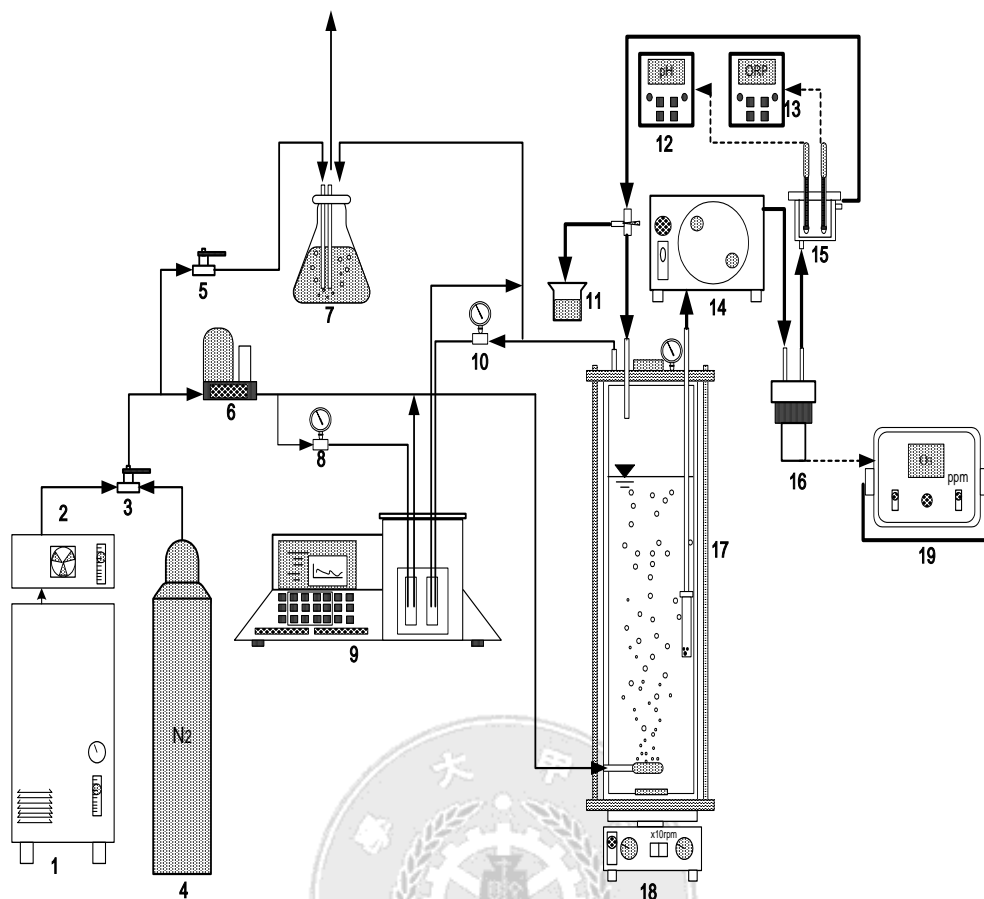
3-1-4 臭氧裝置

實驗室臭氧的來源是以氧氣產生機將產生的氧氣（純度 99.0 %）傳送到臭氧產生機(Corona Discharge)產生濃度約 6 %的臭氧，並由質量流量控制器控制臭氧進入紫外光分光光度計之流量，紫外光分光光度計中分別以兩個流動式石英管（Flow cell）於 258 nm 波長下連續監測反應槽臭氧之進出流濃度。儀器基本資料如表 3-1。

實驗是以 2 公升的反應槽置於磁石攪拌機上方。以反應半批分式(Semi-batch)操作，臭氧管線連接細氣泡擴散器延伸入反應槽底部，所產生的細氣泡伴以磁石的攪拌，除能增加氣液相間的接觸面積外並能使其充分混合。反應裝置如圖 3-1。

表 3-1 臭氧設備相關儀器基本資料

儀器名稱	廠商	型號
氧氣產生機	Airsep	AS-12
臭氧產生機	Ozonair	RXO-5
質量流量控制器	Brooks	5850E
分光光度計	Spectronic	GENESYS 5



- | | |
|---------------|----------------|
| 1. 氧氣產生機 | 11. 取樣口 |
| 2. 臭氧產生機 | 12. pH 測定儀 |
| 3. 三向閥 | 13. ORP 測定儀 |
| 4. 氮氣鋼瓶 | 14. 採樣循環幫浦 |
| 5. 針閥 | 15. pH、ORP 測定槽 |
| 6. 質量流量控制器 | 16. 溶解性臭氧測定槽 |
| 7. 臭氧吸收瓶 (KI) | 17. 臭氧反應槽 |
| 8. 進流壓力計 | 18. 磁石攪拌機 |
| 9. 分光光度計 | 19. 溶解性臭氧測定儀 |
| 10. 出流壓力計 | |

圖 3-1 臭氧氧化反應裝置

3-1-5 RO 逆滲透系統

RO 逆滲透系統乃由 MF 薄膜、粉狀活性碳(PAC)及 RO 薄膜所組成。MF 薄膜採用美國 PURTREX 公司 PX-OI-97/8 型，可作為之 RO 逆滲透程序之前處理設備。粉狀活性碳採用美國 FIBREDYNE 公司 HCR 系列，前處理完的水樣經過 PAC 之後，可去除大部分的溶解性有機物。本系統採用兩個不同公司所生產之 RO 薄膜來過濾水樣，在經過測試之後，選擇處理效果較佳的做為 RO 程序之濾材。表 3-2 為 RO 薄膜之基本資料，圖 3-2 為 RO 逆滲透系統之構造圖。

表 3-2 RO 薄膜基本資料表

條 件	項 目	薄 膜	薄 膜
基本條件	公司	DOW	CSM
	型號	TW30-1812-50	RE-70-1812
	膜體	螺旋捲繞式	螺旋捲繞式
	材質	聚醯胺基	聚醯胺基
	出水量(Gad)	50	40
	鹽清除率(%)	96	95
操作條件	最大操作流量(gpm)	2	2
	最高操作溫度()	45	45
	最大操作壓力(psi)	125	125
	pH 值允許範圍	2-11	3-10
	最高進水濁度(NTU)	1	< 1
	最高進水 SDI ₁₅	5	< 5
	最高進水自由氯含量(mg/L)	< 0.1	< 0.1

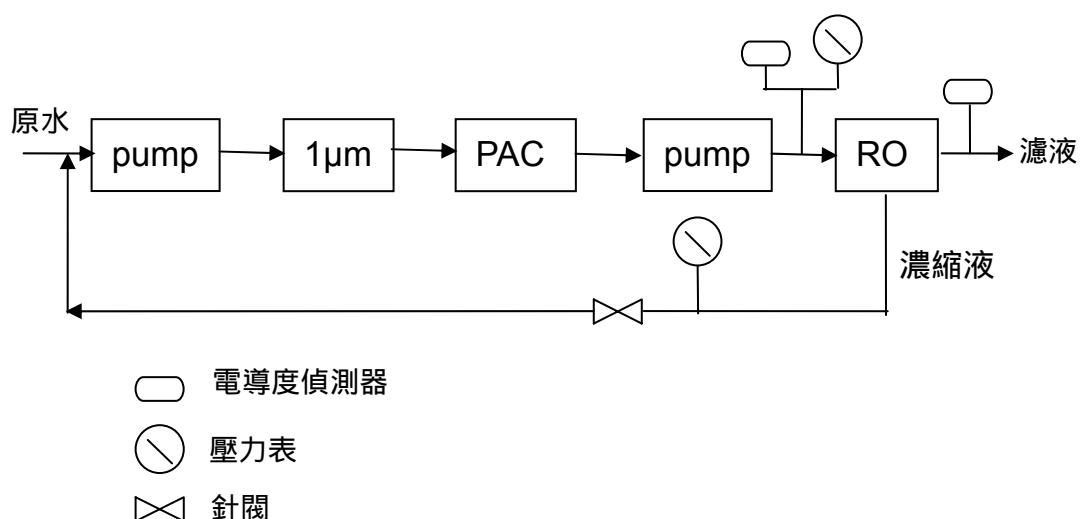


圖 3-2 RO 逆滲透系統

3-1-6 EDI 電透析設備

EDI 電透析設備是採用德國 SG 公司 E-20 型，以陽離子交換器與陰/陽離子交換器做為前處理裝置，水樣經過 EDI 裝置之後，可去除大部分的離子及重金屬。表 3-3 為 EDI 設備之基本規格。

表 3-3 EDI 電透析裝置基本資料

項 目	規 格
製水量(L/hr)	10-20
原水輸入容許電導度(µS/cm)	40
最大輸入水壓(bar)	3
工作電壓(Vdc)	10-30
最大工作電流(A)	24

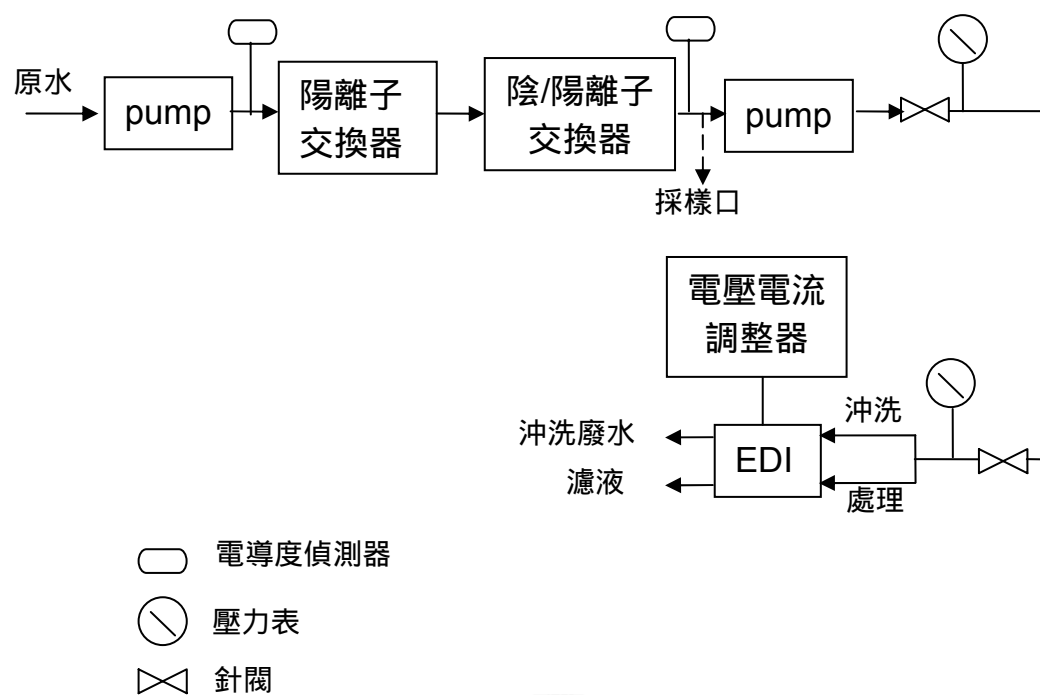


圖 3-3 EDI 電透析系統

3-2 實驗方法

3-2-1 實驗流程

圖 3-4 為本研究預備實驗之流程表，其目的為決定是否以 MWCO 30k Da 的 UF 薄膜為 MWCO 1k Da 的 UF 薄膜之前處理裝置。

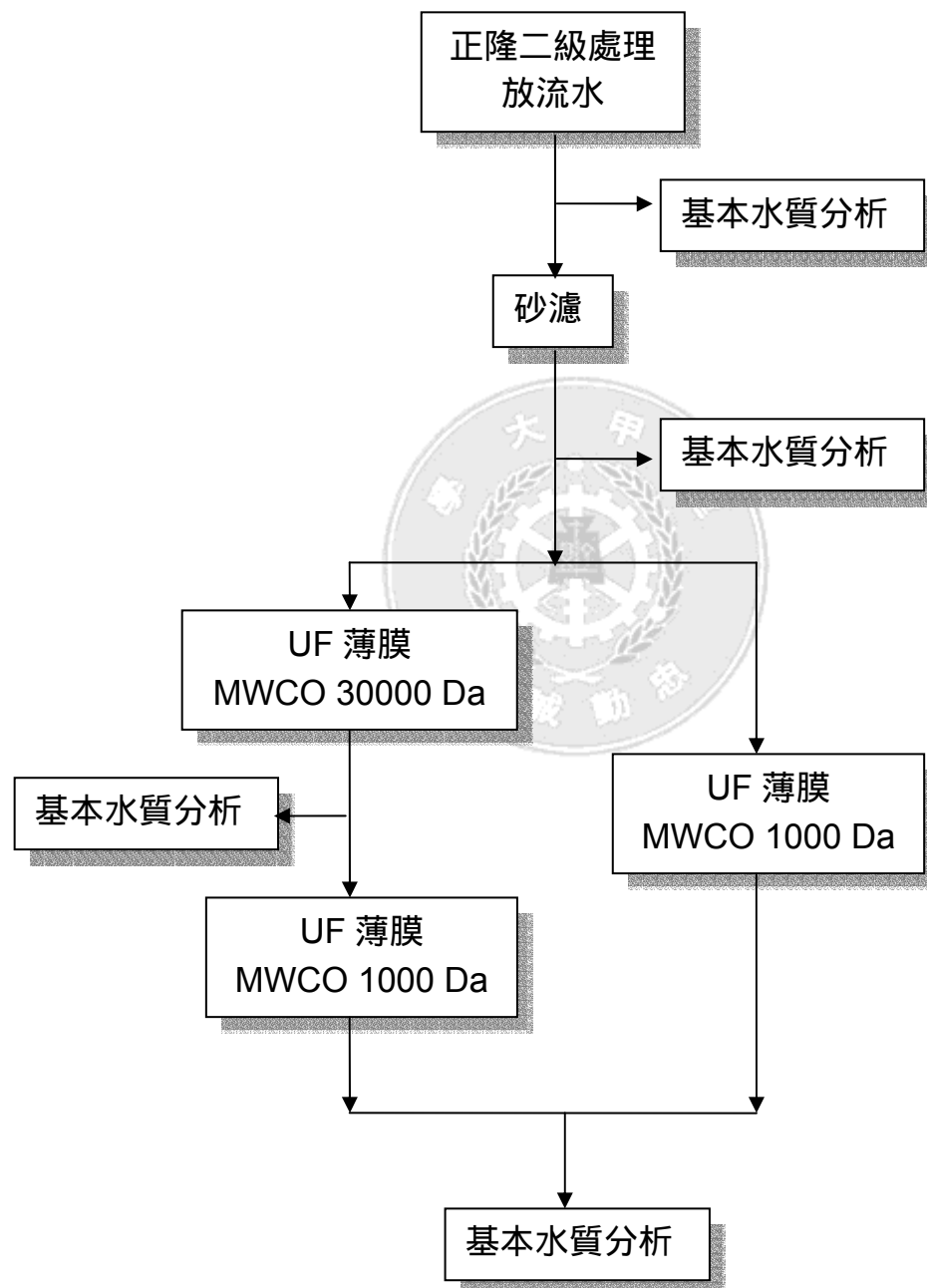


圖 3-4 預備實驗

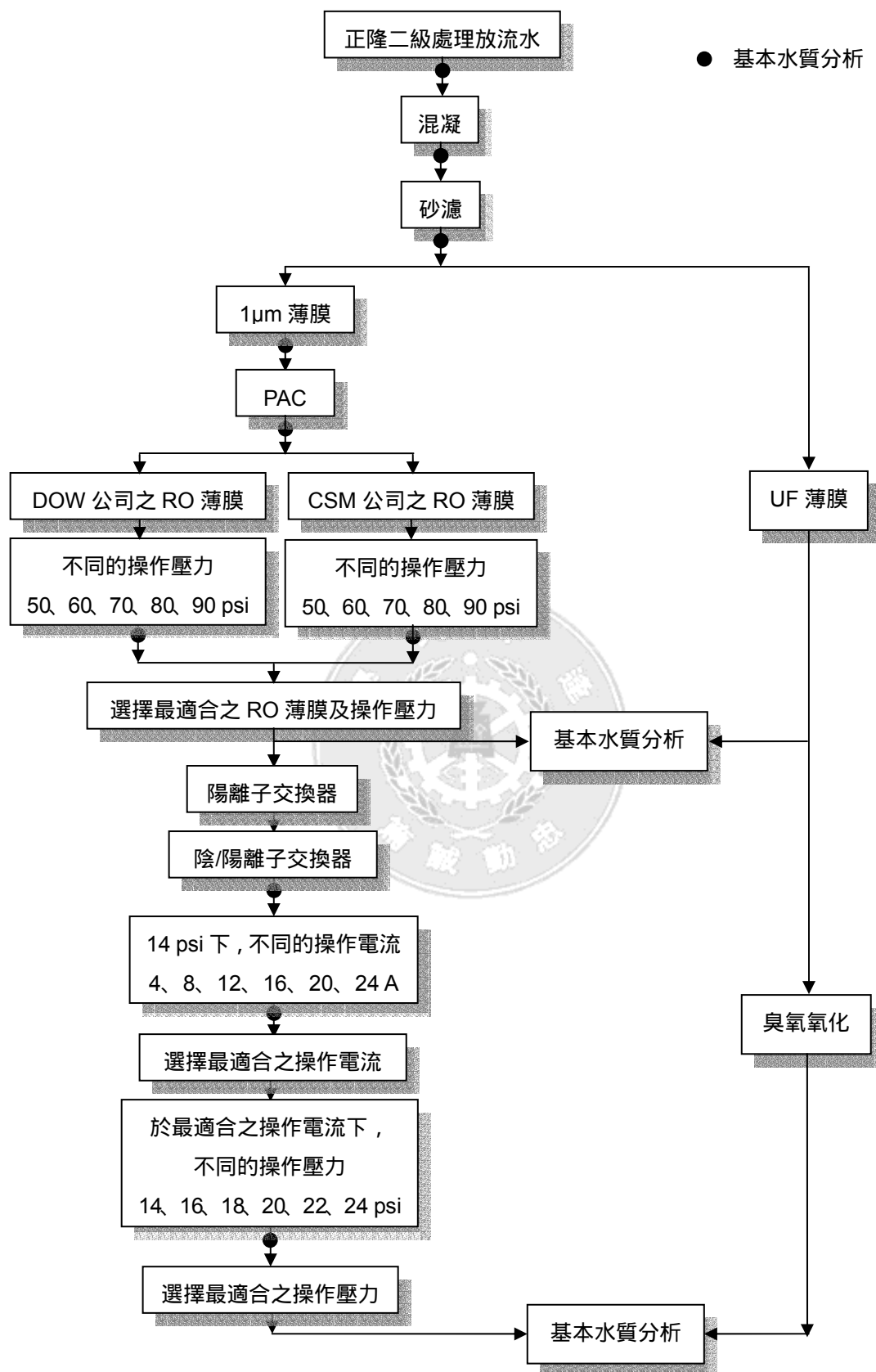


圖 3-5 實驗基本流程

3-2-2 砂濾實驗

砂濾床上部填充無煙煤(比重 = 1.5 g/cm³ , 平均粒徑 = 0.08 cm , 充填孔隙率 = 0.65) , 下層填充石英砂(比重 = 2.6 g/cm³ , 平均粒徑 = 0.15 cm , 充填孔隙率 = 0.67) , 其填充比例為無煙煤 : 石英砂 = 2 : 1 , 廢水由上而下流動 , 並控制進水高度於固定水頭高度以維持其濾速(240 m/d)。

3-2-3 混凝實驗

取一升水樣 , 加入適量混凝劑 , 快混 120 rpm 1 分鐘 , 慢混 30 rpm 30 分鐘 , 而後靜置 30 分鐘 , 取上層液測其濁度。

3-2-4 薄膜處理實驗

2-2-4-1 基本流通量測定

薄膜裝置之驅動壓力來自於氮氣鋼瓶 , 過濾時控制壓力為 3.5 psi。

1. DI Water

30k UF 薄膜 : 先以 DI Water 替代水樣在 3.5 psi 下操作一個小時 , 每分鐘量測濾液之體積。

1k UF 薄膜 : 先以 DI Water 替代水樣在 3.5 psi 下操作一個小時 , 每 5 分鐘量測濾液之體積。

2. 正隆紙廠二及放流廢水

30k UF 薄膜 : 先以水樣在 3.5 psi 下操作一個小時 , 每分鐘量測濾液之體積。

1k UF 薄膜 : 先以水樣在 3.5 psi 下操作一個小時 , 每 5 分鐘量測濾液之體積。

2-2-4-2 薄膜長時間操作積垢測試實驗

取 250 mL 的水樣以 3.5 psi 的壓力操作 , 為了避免薄膜操作到最後會因沒水樣而乾裂 , 在水樣剩 50 mL 的時候就停止過濾 , 將未過濾之水樣倒掉 , 而後倒入 0.1N NaOH 50 mL 清洗膜面 30 分鐘 , 再用 DI Water 清洗。

3-2-5 臭氧氧化實驗

將薄膜處理後之水樣兩公升置入臭氧反應槽內，並將反應系統所使用設備之準備就緒。為使臭氧與水樣充分接觸混合，底部以磁石攪拌控制轉速為 360 rpm。質量流量控制器控制於 0.2 L/min 之流量設定。打開氧氣產生機，使氧氣流經氣體管線且校正已暖機並含動力量測磁卡之紫外光分光光度計，然後啟動臭氧產生機開關，進流臭氧濃度可直接將臭氧導入一光徑 0.2 cm 之石英 Flow cell 中在波長 258 nm 下量測其吸光度值。實驗中臭氧濃度控制於 25 mg/L，其濃度可由吸光度與臭氧之轉換因子 $3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 求得 (Langlais et al., 1990)。當臭氧濃度達到穩定時，啟動分光光度計動力量測，立即轉動三通閥使臭氧氣體流入反應槽之細氣泡擴散氣。於一定時間間隔下，分光光度計會連續記錄進流及出流氣態臭氧濃度。

臭氧氧化每批次 2 L 的反應體積，攪拌速度為 360 rpm，0.2 L/min 的速度通入 25 mg/L 濃度的臭氧，即 300 mg/hr。每 20 分鐘採樣一次，共操作 4 小時，帶入公式 3-1 中，可得臭氧劑量分別為 50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、250 mg/L、300 mg/L、350 mg/L、400 mg/L、450 mg/L、500 mg/L、550 mg/L、600 mg/L，觀察臭氧劑量與 TOC 降解之變化，選擇最佳去除效能所相對應之劑量與時間作為操作要件，並分析各項水質狀況。

$$\text{臭氧供應劑量} = \frac{\text{氣相臭氧濃度}(\text{mg/L}) \times \text{氣相流量}(\text{L/min}) \times \text{反應時間}(\text{min})}{\text{反應體積}(\text{L})} \quad (3-1)$$

3-2-6 SDI 測量實驗

本研究採用 SDI(Silt Density Index)值為薄膜積垢指數，分別將紙廠二級放流水經混凝及砂濾處理、紙廠二級放流水經混凝及砂濾續接 UF 薄膜和紙廠二級放流水經混凝及砂濾續接 $1\mu\text{m}$ 薄膜處理完後進行 SDI 測量實驗。用馬達將水樣加壓到 30 psi 以上，爾後再利用針閥將操作壓力控制在 30 psi，將進流水通過可承受 30 psi 之過濾裝置(Millipore 公司 XX4304700 型)，內裝 $0.45\mu\text{m}$ 之 Millipore 濾膜，開始過濾時即開始計時，當濾液收集到 500 mL 時，紀錄其所需之時間(t_i)，當時間由一開始累積到 15 分鐘(t_f)後開始收集濾液，紀錄經 15 分鐘後(t_f)收集 500 mL 所需之時間(t_f)，爾後將數據帶入公式 2-1 即可計算出 SDI-15 500 mL 值。

3-2-7 RO 逆滲透之實驗

正隆紙廠二級放流廢水經混凝及砂濾後，用馬達加壓使水樣通過 $1\mu\text{m}$ 薄膜前處理及活性碳吸附裝置，然後再用幫浦將水樣引入 RO 裝置，以針閥控制濃縮液之壓力。取 RO 薄膜前之壓力與濃縮液之壓力的平均值作為 RO 薄膜之操作壓力。實驗中 RO 薄膜之操作壓力控制在 50、60、70、80、90 psi，監測其電導度變化並量測濾液及濃縮液之流量。

3-2-8 EDI 電透析之實驗

經 RO 逆滲透處理過的水樣，用幫浦導入陽離子交換器和陰/陽離子交換器，作為 EDI 電透析之前處理，而後再用幫浦將水樣通過 EDI 電透析裝置，並以針閥控制流入 EDI 裝置之壓力，以免壓力過大而破壞離子交換膜。實驗一開始先固定壓力為 14 psi，以電壓電流調整器調整電流，將操作電流分別控制在 4、8、12、16、20、24 A，監測其電導度變化並量測濾液之流量，經過水質分析後，可得知其最適合之操作電流；再將電流固定在最適合之操作電流，將操作壓力控制在 14、16、18、20、22、24 psi 下，監測其電導度變化並量測濾液之流量，經過水質分析後，可得知其最適合之操作壓力。

3-2-9 分析方法

3-2-9-1 水質分析儀器

本實驗中水質分析時所使用儀器設備之基本資料，如表 3-4。

表 3-4 使用分析儀器設備

設 備 名 稱	廠 牌	型 號
六孔式攪拌機	偉吉達	HMS-212
pH meter	Suntex	SP-2200
濁度計	WTW	Turb 550
分光光度計	Spectronic	Genesys 5
電導度計	DELTA OHM	S/N 51624
氨氮蒸餾裝置	Gerhardt	Vapodest 20
凱氏氮消化裝置	Gerhardt Bohn	TT 6/4
TOC 分析儀	TEKMAR-Dohrmann	Apollo 9000
Ion Chromatography	DIONEX	DX-100
Atomic Absorption	HITACHI	Z-8200
Graphite Absorption	HITACHI	SSC-300

3-2-9-2 水質分析方法

本實驗中各種水質參數主要是依照行政院環保署環境檢驗所訂定或美國水及廢水標準檢驗方法(Standard Method)第 20 版之水質檢驗方法進行，各項所採用分析方法及來源如表 3-5 所示，部份分析方法如下：

1. 總有機碳(TOC)

TEKMAR-Dohrmann Apollo 9000 之總有機碳分析儀進行分析，預先通

以流量小於 200 mL/min 高純氧使其儀器升溫到 680 。首先以無水鄰苯二甲酸氫鉀(KHP, anhydrous potassium biphthalate, $C_8H_5KO_4$)配置標準溶液, 並備製成水樣適當濃度之檢量線。分析儀中每次自動抽取水樣 2500 μ L, 經以磷酸酸化並曝氣後, 利用將樣品中之含碳化合物完全氧化為 CO_2 , 再以 NDIR 量測 CO_2 換算成總有機碳量。

2. 總鹼度

取 50 mL 水樣加入 3 ~ 4 滴甲基橙指示劑, 此時溶液呈現黃色, 再用 0.025 N 硫酸滴定, 當溶液由黃色變橙紅色時, 並持續 30 秒以上, 便可停止滴定, 紀錄硫酸的用量。所得之硫酸滴定量為 A 值, 計算式如下所示。

$$\text{Alkalinity, mg CaCO}_3/\text{L} = (A \times N \times 50000)/B$$

其中 N 值為硫酸當量強度 0.025 N、B 值為水樣體積 50 mL。

3. 金屬離子

量取 50 mL 水樣於燒杯中, 加入 5 mL 濃硝酸, 以表玻璃覆蓋加熱迴流, 加熱過程使之近沸騰(注意: 不可沸騰), 加熱至約剩 10 mL 就將燒杯移出, 冷卻至室溫後, 重複以上步驟 3 次。爾後以少量 DI Water 淋洗表玻璃及燒杯內壁, 以 0.45 μ m 之濾紙過濾, 將濾液移入 50 mL 定量瓶, 再以 DI Water 稀釋至刻度。在進行樣品分析時, 若水樣濃度大於 0.1 mg/L 就以火焰式原子吸收光譜法分析水樣; 反之, 則以石墨爐式原子吸收光譜法分析水樣。

4. 陰離子

DIONEX 之 Ion Chromatography 可使水樣中之待測陰離子隨流洗液(將 0.3816 g 的 Na_2CO_3 和 0.2856 g 的 $NaHCO_3$ 以 DI Water 定量至 2 L), 經一系列之離子交換層析管時, 因其與低容量之強鹼性交換樹脂間親合力不同而被分離。分離後之待測陰離子, 再流經一高容量之陽離子交換樹脂之抑制裝置(硫酸抑制劑, 將 2.8 mL 之濃硫酸以 DI Water 定量至 4 L), 使其被轉換成具高導電度酸之型態, 而流洗液則轉換成低導電度之碳酸。經轉換後之待測陰離子再流經電導度偵測器, 即可依其滯留時間及波峰面積予以定性

及定量。

表 3-5 基本水質檢驗方法

項 目	檢 驗 方 法
pH	電極法 (NIEA W424.50A)
導電度	導電度計法 (NIEA W203.51B)
濁度	濁度計法 (NIEA W219.51C)
化學需氧量	密閉迴流滴定法 (NIEA W517.50B)
陰離子	離子層析法 (NIEA W415.51B)
氨氮	納氏比色法 (NIEA W416.50A)
凱氏氮	分光光度計法 (NIEA W420.51B)
總鹼度	滴定法 (Standard Method 2320)
總有機碳	燃燒/紅外線測定法 (NIEA W530.51C)
金屬離子	火燄式原子吸收光譜法 (NIEA W306.51A) 石墨爐式原子吸收光譜法 (NIEA E202.51B)

第四章 結果與討論

本研究乃採用台中縣后里鄉正隆造紙廠的二級處理放流廢水做為本實驗用水之主要來源。實驗程序中先以混凝及砂濾進行前處理，分別再經由 UF 薄膜過濾後續接臭氧氧化處理及 RO 逆滲透過濾後續接 EDI 電透析等不同的處理程序，比較各個處理程序之成效，並探討再處理後回收水之再利用方向。因此，本章將分別以二級處理放流廢水基本性質、砂濾、混凝、UF 薄膜處理與臭氧氧化、RO 逆滲透與 EDI 電透析以及再利用之方向等單元進行討論。

4-1 正隆造紙廠二級放流廢水基本水質分析

該污水廠主要是以該紙廠所產生之廢水統合收集後合併處理，其主要處理流程為：原水→攔污柵→調勻池→初沉池→活性污泥曝氣槽→污泥沉澱池→放流水。經二級處理後之放流水水質特性如表 4-1 所示，由表中可知正隆紙廠二級放流水 pH 值約 8.15，屬略鹼性，總鹼度 231 mgCaCO₃/L，而 Cl⁻、SO₄²⁻、Ca、Mg 分別高達 40.5 mg/L、1333 mg/L、245 mg/L 與 201.25 mg/L，主要原因乃紙廠在蒸煮漿液的製程中，會添加亞硫酸鈉等化學藥劑或是鈣、鎂、鈉等鹽基，因而使得廢水中含 SO₄²⁻、Ca、Mg 之濃度皆偏高，而高無機鹽類濃度也是造成該放流水導電度 2.77 ms/cm 較高的原因之一。針對傳統處理程序無法去除或減低廢水無機鹽類的問題，本研究在後續處理流程中將分別以 RO 逆滲透及 EDI 電透析作為解決的方案。

針對正隆紙廠二級放流廢水有機物含量部分，化學需氧量及總有機碳分別為 134.66 mg/L、23.13 mg/L。另外，表 4-1 所列的鈉吸收比(SAR)為影響放流水利用於灌溉植物吸收的一項指標，文獻指出當 SAR > 20，植物容易吸收水中重金屬及有機物，生長會受到明顯的限制，而該紙廠之二級放流水的 SAR 僅 0.15，鈉離子對澆灌的負面干擾應可排除。

表 4-1 紙廠基本水質特性

分 析 項 目	濃 度	分 析 項 目	濃 度
濁度 (NTU)	7.11±0.44	NO ₃ ⁻ (mg/L)	N.D
導電度 (ms/cm)	2.77±0.03	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	N.D
pH	8.15±0.01	Ca (mg/L)	245±3.51
COD (mg/L)	134.66±4.8	Mg (mg/L)	201.25±2.68
TOC (mg/L)	23.13±0.11	Na (mg/L)	1.73±0.09
凱氏氮 (mg/L)	10.49±0.04	Fe (µg/L)	136±1.25
氨氮 (mg/L)	0.99±0.01	Pb (µg/L)	38±0.21
總鹼度 (mgCaCO ₃ /L)	231±5.51	Cr (µg/L)	36±0.31
Cl ⁻ (mg/L)	40.5±0.11	Zn (µg/L)	328±3.25
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1333±5.21	Cu (µg/L)	76±0.62
NO ₂ ⁻ (mg/L)	N.D	鈉吸收比(SAR)	0.15

將原水以不同分子量大小的 UF 薄膜進行分離，探討該廠之二級放流廢水有機物分子量分佈情形，如圖 4-1 顯示，水中有機污染物大致分佈於 MWCO 10000-1000 Da 之間，約佔 28.62 %，其次是 MWCO 在 30000 Da 以上佔 28.23 %，MWCO 30000-10000 Da 之間，約佔 22.61 %；而 MWCO 在 1000 Da 以下分佈最少，只佔 20.54 %。根據有機物在不同分子量的分布情形來看，顯示水中有機污染物在不同分子量的分布範圍相當平均，而小分子量略少的主要原因應該與二級生物處理單元已降解並代謝這些小分子有機物有關。

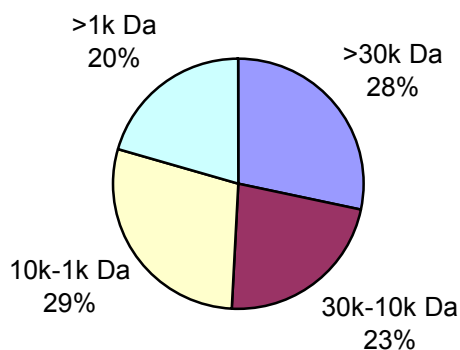


圖 4-1 正隆二級處理放流廢水有機物分子量分佈圖

4-2 預備實驗

4-2-1 UF 薄膜

4-2-1-1 基本流通量特性試驗

本實驗分別使用相同材質(Regenerated Cellulose)及不同孔徑(MWCO 30 k 及 1 k Da)的 UF 薄膜來進行基本流通量之比較與測試。薄膜裝置之驅動壓力來自於氮氣鋼瓶，過濾時控制壓力維持在 3.5 psi。

4-2-1-1.1 DI Water

本研究以實驗室的 DI Water 對全新的 UF 薄膜進行操作測試，以獲得無溶質干擾下之薄膜基本通量特性。圖 4-2 為 UF 薄膜(MWCO 30 k Da)在 3.5 psi 下，流通量隨時間之變化情形，由圖中可看出 DI-Water 在前 4 分鐘內的流通量由 4.3 mL/min-cm^2 衰減至 2.6 mL/min-cm^2 ，主要原因應該與薄膜充分潤濕後的阻力增加有關，隨著操作時間的增加發現通過 UF 薄膜的流通量逐漸呈現穩定減少的趨勢，最後穩定的流通量可維持在 1.3 mL/min-cm^2 左右。圖 4-3 為 UF 薄膜(MWCO 1 k Da)在 3.5 psi 下流通量隨時間之變化情形，由於 MWCO 1 k Da 的 UF 薄膜其孔徑較小，較不易受到薄膜表面潤濕的影響而直接進入穩定出水的狀態，因此 DI Water 在 60 分鐘的操作時間內流通量並沒有隨時間的變化而改變，幾乎呈穩定狀態，流通量保持在 0.03 mL/min-cm^2 。比較上述兩種不同分子量切割點的 UF 薄膜之基

本通量特性發現，於相同操作壓力時，MWCO 30 k Da 之基本流通量為 MWCO 1 k Da 的 40 倍，顯見薄膜分子量切割點的不同對純水流通量的影響仍相當大。

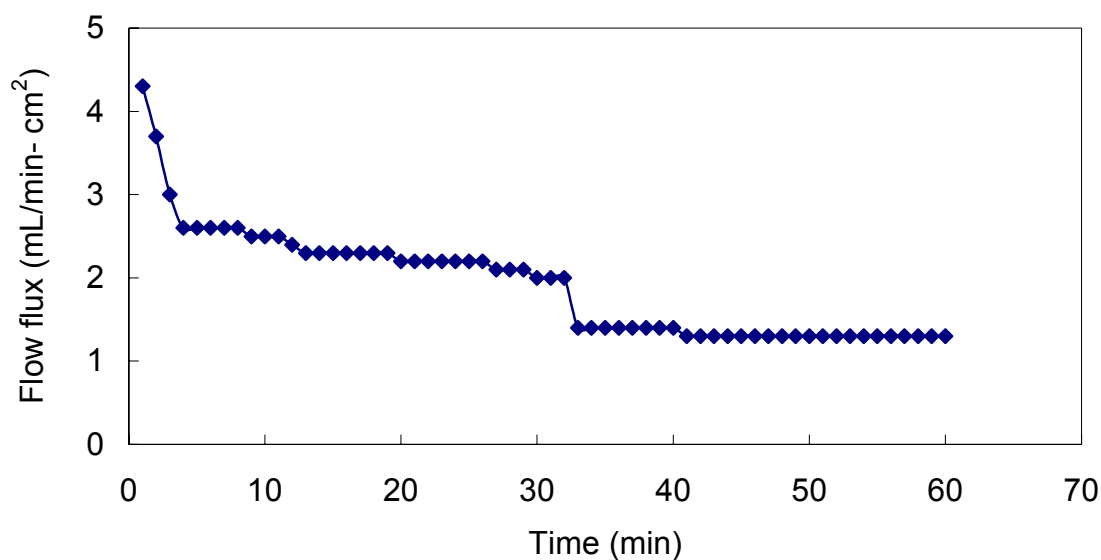


圖 4-2 UF 薄膜(MWCO 30 k Da)流通量之基本特性

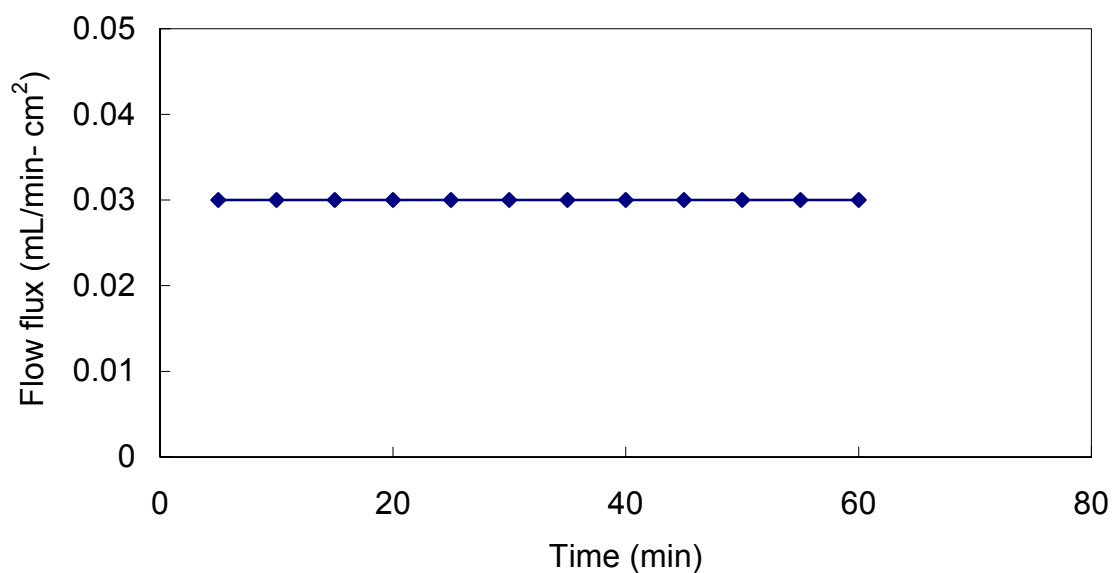


圖 4-3 UF 薄膜(MWCO 1 k Da)流通量之基本特性

4-2-1-1.2 正隆造紙廠二級放流廢水

本實驗以上述兩種不同分子量切割點之 UF 薄膜來進行造紙廠二級放流廢水的基本流通量測試。圖 4-4 為 UF 薄膜(MWCO 30 k Da)在 3.5 psi 下，流通量隨時間之變化情形，由圖中可看出該紙廠二級放流水之流通量 15 分鐘內由 0.93 mL/min-cm^2 減少至 0.35 mL/min-cm^2 ，其原因為紙廠二級放流水中的顆粒物質已開始阻塞 MWCO 30 k Da 的 UF 薄膜，15 分鐘至 60 分鐘的流通量由 0.35 mL/min-cm^2 緩慢衰減至 0.14 mL/min-cm^2 。相對於 DI Water 的對照實驗組來說，其流通量已明顯降低，UF 薄膜阻塞的機制控制了出水的多寡。圖 4-5 為 UF 薄膜(MWCO 1 k Da)在 3.5 psi 下，流通量隨時間之變化情形，由於 MWCO 1 k Da 的 UF 薄膜因其阻塞速率較慢，所以紙廠二級放流水在 60 分鐘的操作時間內流通量維持在 0.02 mL/min-cm^2 ，並沒有隨時間的變化而改變，幾乎呈穩定狀態，惟其流通量與 DI Water 對照組來比較的話，已明顯減少 1/3 的流通量。

總觀上述，濃度極化與膜面積垢等因素是造成 UF 薄膜流通量衰減的主要原因。當薄膜進行過濾時，進流水會在其表面形成一層膠體層(Gel layer)，使得流通量逐漸衰減。天然有機與無機物質是造成薄膜不可逆積垢的重要原因，進流水中若含有黏土物質與水溶性有機物質，則薄膜會發生流通量衰減現象，以 SEM 顯微照相可發現薄膜表面會有一層由水中有機物與黏土物質吸附於薄膜表面所形成的膠體層(Sablani, *et al.*, 2001；林正芳, 2000)。

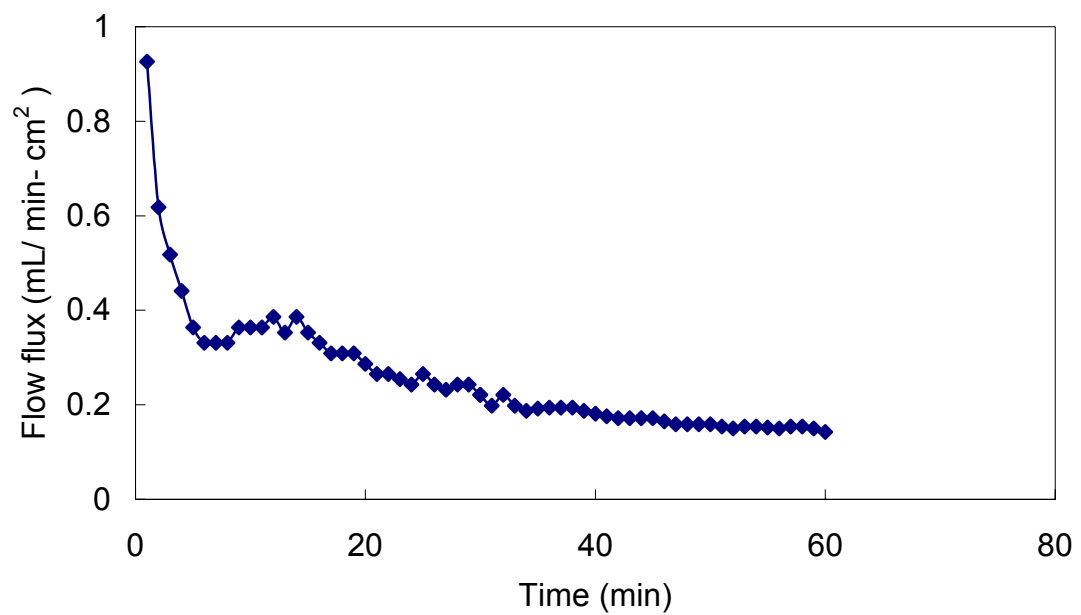


圖 4-4 UF 薄膜(MWCO 30 k Da)流通量隨操作時間之變化曲線

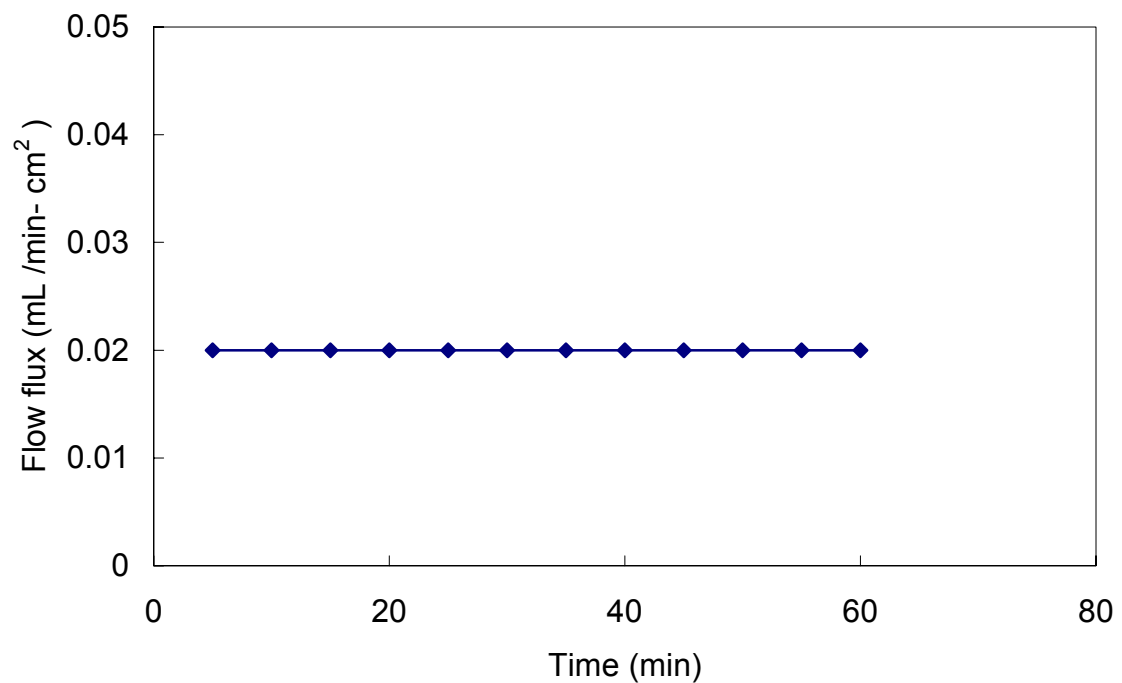


圖 4-5 UF 薄膜(MWCO 1 k Da) 流通量隨操作時間之變化曲線

4-2-1-2 經不同 MWCO 之 UF 薄膜的水質比較

將造紙廠二級放流廢水經砂濾裝置前處理後，分別再經由 MWCO 1 k Da 之 UF 薄膜過濾及 MWCO 30 k Da 之 UF 薄膜過濾後續接 MWCO 1 k Da 之 UF 薄膜過濾，以比較上述兩種不同分子量切割點之 UF 薄膜過濾後的水質狀況，並決定是否以 MWCO 30 k Da 薄膜作為 MWCO 1 k Da 薄膜過濾時的前處理裝置。

圖 4-6 為砂濾後經不同 MWCO 之 UF 薄膜的流通量狀況，由圖中可看出砂濾後經 MWCO 30 k Da 薄膜之濾液續接 MWCO 1 k Da 之 UF 薄膜進行串聯過濾，其流通量比只經 MWCO 1 k Da 之 UF 薄膜的小，原因為經 MWCO 30 k Da 薄膜過濾後，其濾液內之顆粒變的較小且尺寸較平均，反而容易阻塞 MWCO 1 k Da 之薄膜孔洞，使其流通量與原水經砂濾之流通量相似，但都還是大於原水之流通量。

圖 4-7 砂濾後經不同 MWCO 之 UF 薄膜的水質狀況，砂濾後之二級放流水已去除一些非溶解性固體物，水中之溶解性物質容易穿過 MWCO 30 k Da 薄膜的孔洞，使得砂濾後經 MWCO 30 k Da 薄膜之水質略差於砂濾後經 MWCO 1 k Da 薄膜之水質。而砂濾後經 MWCO 30 k Da 薄膜之濾液續接 MWCO 1 k Da 之 UF 薄膜進行串聯過濾，其水質特性與砂濾後直接經 MWCO 1 k Da 薄膜過濾之濾液並沒有明顯的差異，雖然在 MWCO 1 k Da 薄膜之前先經過 MWCO 30 k Da 薄膜可減緩後續 MWCO 1 k Da 薄膜的阻塞情況並增長過濾操作時間，整體來說以 UF 薄膜進行串聯操作可能不符經濟效益，故後續的實驗決定經砂濾處理後逕行以 1 k 之 UF 薄膜進行處理。

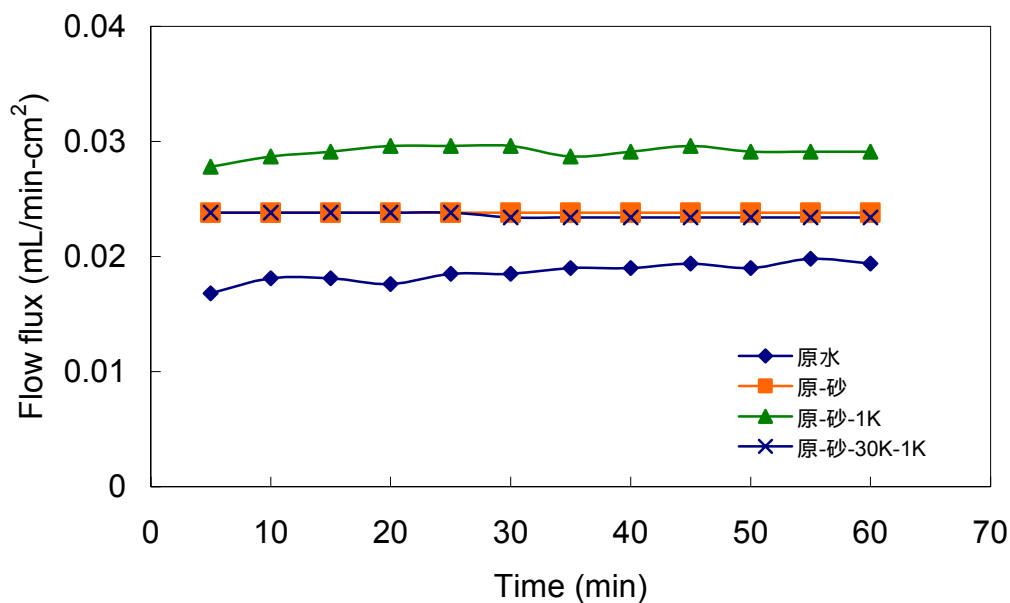


圖 4-6 砂濾後經不同 MWCO 之 UF 薄膜的流通量狀況

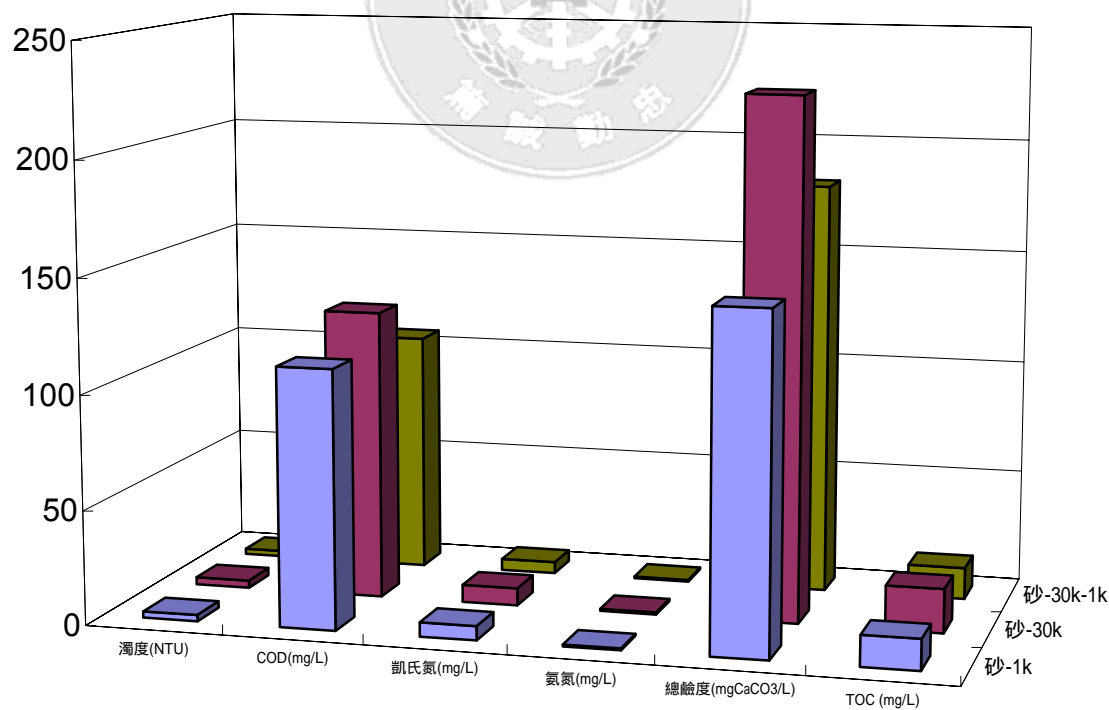


圖 4-7 砂濾後經不同 MWCO 之 UF 薄膜的水質狀況

4-3 混凝處理

為減少正隆造紙二級放流廢水中有機物及懸浮顆粒對薄膜處理可能造成阻塞的影響，因此探討以混凝劑做為前處理的可行性，實驗分別採用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 及 PACI 來進行混凝實驗。應用瓶杯實驗 (Jar-test) 來尋求各個混凝劑在不需要調整溶液酸鹼值(pH)之最佳加藥量，圖 4-8 為改變混凝劑加藥量後之濁度變化，由圖可看出 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 最佳加藥量為 20 mg/L， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 最佳加藥量為 40 mg/L，PACI 最佳加藥量為 50 mg/L。當混凝劑加入水中後，會形成帶正電的離子或氫氧化物，與帶負電的顆粒吸附在一起，產生電性中和反應，爾後即進行沉澱作用，但加入過多的混凝劑反而降低混凝處理的效果，使得濁度上升 (Randtke,1988 ; Abdessemed,2002)。

分別以 20 mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、40 mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 及 50 mg/L PACI 之混凝劑與紙廠二級放流水進行瓶杯實驗，上層液之水質特性如圖 4-9 由圖可知 PACI 之去除效果略佳於 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ，其原因為 PACI 是一種鹼性聚合電解質，在水中會解離成陽離子或陰離子，呈現線性聚分子的型態，比 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 更有機會和水中之顆粒進行電性中和反應及沉澱掃除。

將經三種混凝劑混凝後之上層液以 MWCO 1k Da UF 薄膜過濾，測量其流通量，如圖 4-10 所示，可得知經混凝後之水樣其流通量皆比未經前處理之原廢水高許多，且於 60 分鐘的操作時間內流通量皆呈現穩定的狀態，比較三種混凝劑之流通量，發現以 50 mg/L PACI 混凝前處理之流通量為最高，其原因乃經 50 mg/L PACI 混凝後之水樣濁度為三者中最低，較不易阻塞 MWCO 1k Da 薄膜，因而其流通量比其他兩種混凝劑高。

由以上之實驗可看出，正隆紙廠二級放流水經 PACI 混凝後之水質特性均優於 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ，因此選擇 PACI 當作本研究之

混凝劑，且混凝後對於原水之濁度、COD 及凱氏氮均有不錯的去除效果。

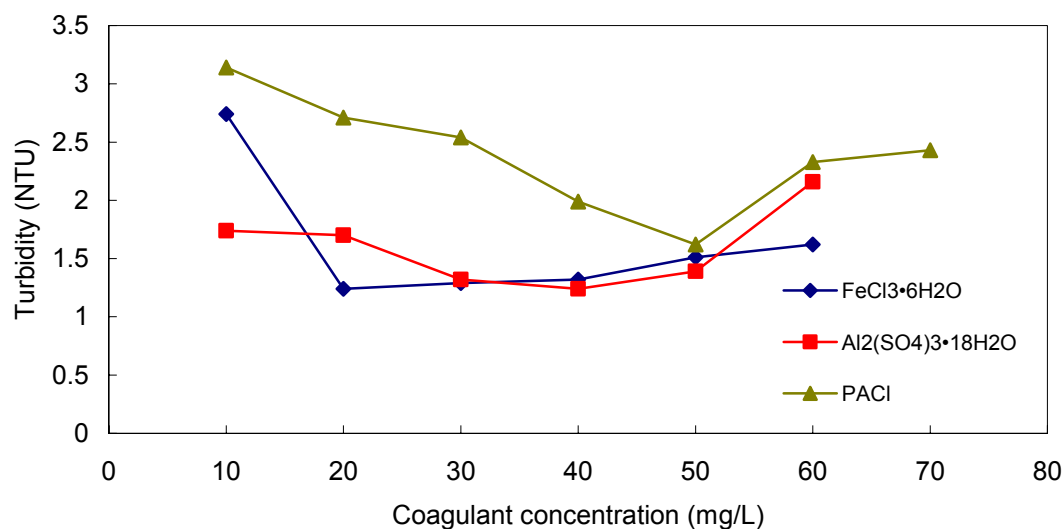


圖 4-8 改變混凝劑加藥量後之濁度變化

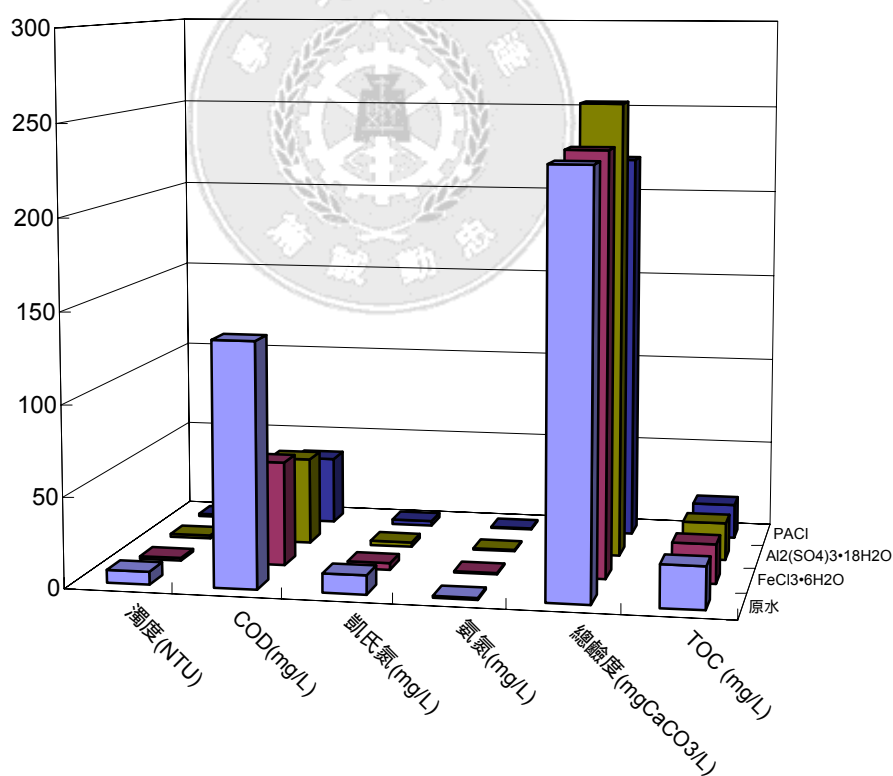


圖 4-9 二級放流廢水經三種混凝劑混凝後之水質變化

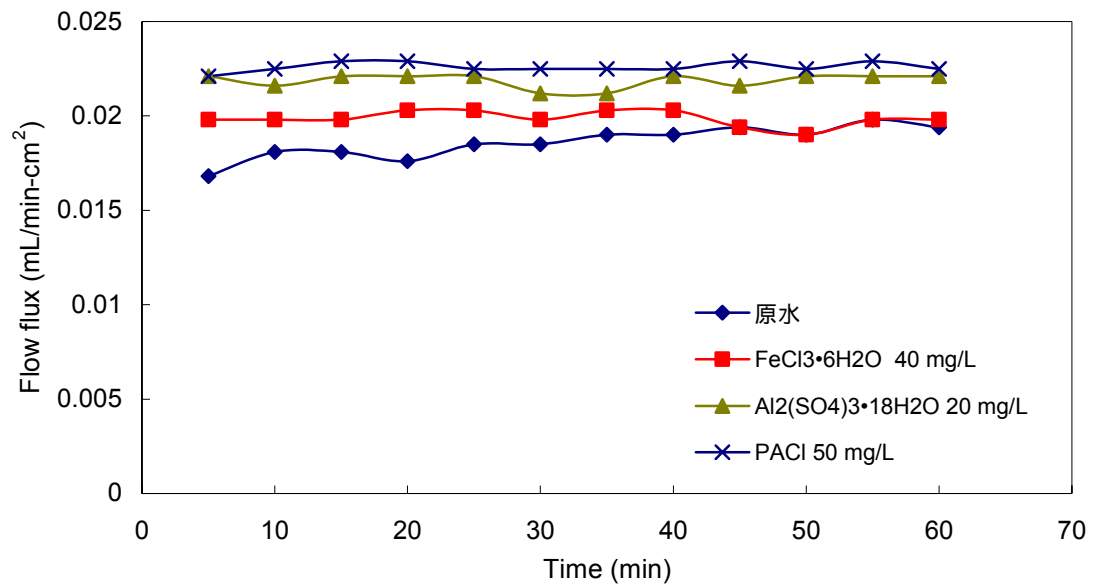


圖 4-10 二級放流廢水經三種混凝劑混凝後之流通量變化



4-4 混凝後結合砂濾處理

正隆紙廠二級生物放流廢水如先經混凝處理後再結合砂濾處理,其基本水質與只經混凝處理後之水質相比並無太大差異,但對於濁度則有明顯增加去除的效果,且對 COD 亦有不錯的去除效果,如圖 4-11 所顯示,原水的濁度經混凝之後由 7.11 NTU 降低至 1.42 NTU,再結合砂濾裝置則濁度只剩 0.84 NTU,由此可知砂濾處理可以提升水中濁度移除的效果。而經砂濾裝置的主要目的是要將水中較大懸浮固體物攔截下來,以減少對後續處理單元的影響。

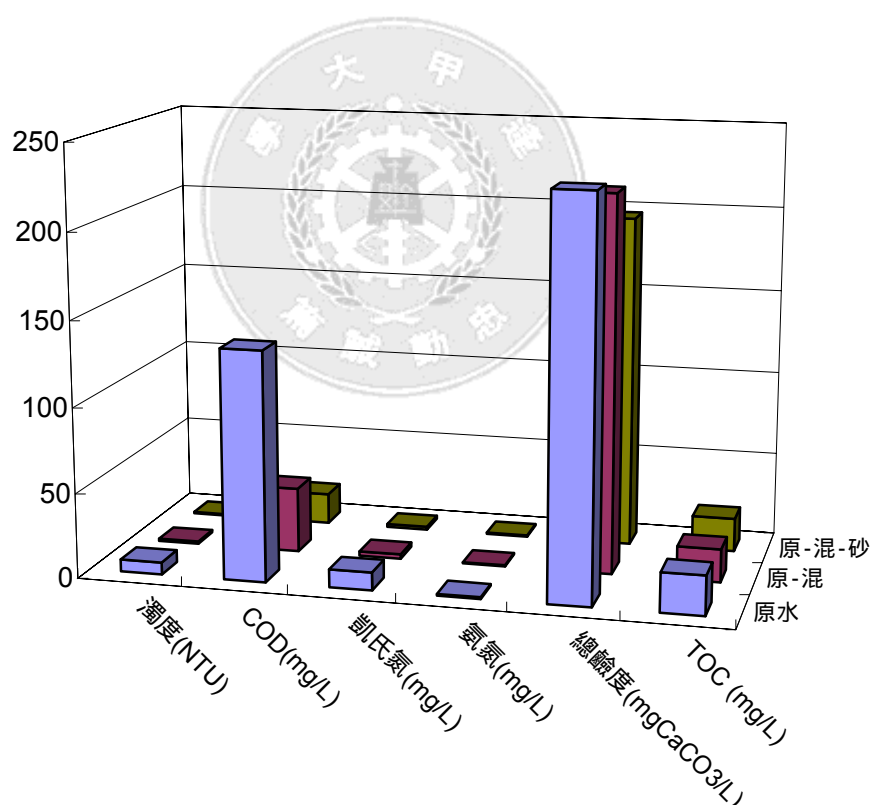


圖 4-11 原水經混凝、砂濾後之水質變化

4-5 高級處理技術

本研究所使用到高級處理技術包括 UF 薄膜、臭氧氧化、RO 逆滲透及 EDI 電透析，經混凝及砂濾處理後之水樣分別經由 UF 薄膜過濾和臭氧氧化，及 RO 逆滲透過濾後續接 EDI 電透析等不同的處理程序。以 UF 薄膜進行砂濾後水樣之處理，其主要之目的為去除水中固體污染物，如濁度以及混凝後產生的膠羽等懸浮物質；而臭氧則是利用化學氧化的方式來降解水中有機物質；RO 逆滲透可分離大部分溶鹽與無機分子和分子量大於 1000 Da 的有機物，以阻擋金屬離子、鹽類等溶解性物質為主，水分子可通過薄膜成為純化的產物；EDI 電透析可利用陰/陽離子交換膜分離水中之陽離子及陰離子，達到淨化水質之目的。

4-5-1 UF 薄膜處理與臭氧氧化

4-5-1-1 UF 薄膜

由前述的預備實驗中可知砂濾後經 MWCO 30 k Da 薄膜之濾液續接 MWCO 1 k Da 之 UF 薄膜進行過濾，其水質特性與砂濾後直接經 MWCO 1 k Da 薄膜過濾之濾液沒有明顯的差異，因此選擇 MWCO 1 k Da 薄膜於 3.5 psi 下進行處理。薄膜在操作一段時間後，必須以 0.1N NaOH 進行膜面清洗，以延長薄膜之壽命，一般清洗時間為 30 分鐘。本實驗除了探討長時間操作下對 UF 薄膜流通量之影響外，並利用掃描式電子顯微鏡(SEM，TOPCON 公司 ABT-150S 型)觀察操作 0、30、90、120 小時 UF 薄膜之積垢型態，且將操作 120 小時之 UF 薄膜以能量散佈光譜儀(EDS，OXFORD 公司 Link exl 型)進行半定量分析，藉以測得薄膜上膠體層之主要成份。

圖 4-12 為 UF 薄膜長時間操作後之流通量變化，操作期間內水溫約介於 20 ± 3 。在 40 小時的操作時間內，UF 薄膜還維持在基本的流通量，約 $0.022 \text{ mL/min-cm}^2$ 左右，但由圖 4-13 及圖 4-14 可看出水中之懸浮固體物、非溶解性有機物與膠羽已開始逐漸沉澱於 UF 薄膜表面，然而此時 UF

薄膜上的積垢為可逆的，只要進行反沖洗，即可使恢復部份流通量；當操作時間達 90 小時後，薄膜流通量已開始有減少之趨勢，由 $0.022 \text{ mL/min-cm}^2$ 快速降到 $0.014 \text{ mL/min-cm}^2$ ，且由圖 4-15 可發現薄膜表面的累積物已慢慢凝聚在一起；當操作時間達 120 小時，薄膜之流通量只剩 $0.011 \text{ mL/min-cm}^2$ ，已達過濾速度極限，由圖 4-16 可確定薄膜之表面已產生一層緊密的膠體層，表示不可逆積垢已形成，UF 薄膜過濾會因膜面積垢及惡化而快速降低操作效能，120 小時之操作時間已達 UF 薄膜過濾的極限。由此可知，當薄膜剛開始操作時，不論是可逆或不可逆積垢的因素，流通量的衰減速度十分快速，但當薄膜表面之積垢達一定程度時，流通量的衰減速率極為緩慢，一旦可逆積垢未有效去除而持續操作，其積垢型態將轉為不可逆積垢，流通量因而無法恢復，而薄膜本身的操作效能也會因此快速下降(Mairal, A.P., *et al.*, 1999 ; Roorda, J.H., and Graaf, J.H.J.M., 2001)。

利用 EDS 將操作 120 小時之 UF 薄膜以 X-ray 進行繞射，如圖 4-17 所示，由半定量圖譜可看出阻塞薄膜之膠體層主要是以 Ca 元素居多，其原因乃紙廠在蒸煮漿液的製程中添加鈣、鎂、鈉等鹽基所造成的。

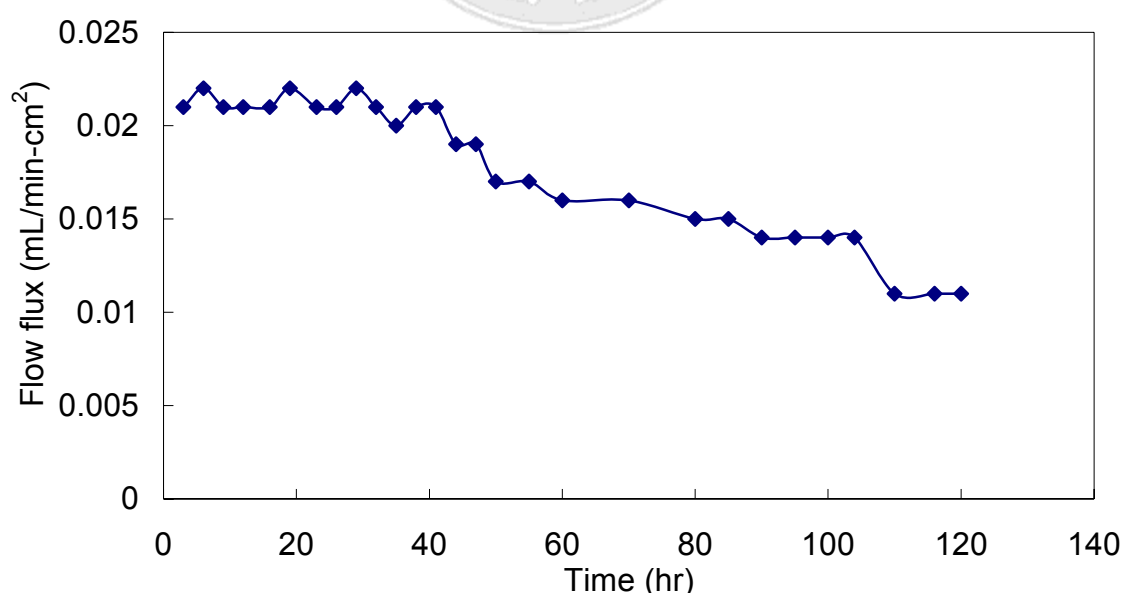


圖 4-12 UF 薄膜長時間操作之流通量隨時間變化圖



圖 4-13 UF 薄膜操作 0 小時之表面 SEM 照片(10000X)



圖 4-14 UF 薄膜操作 30 小時之表面 SEM 照片(10000X)

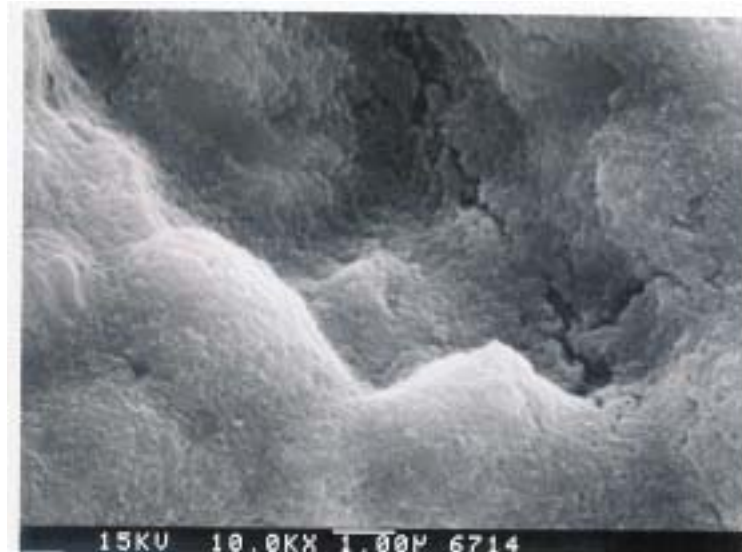


圖 4-15 UF 薄膜操作 90 小時之表面 SEM 照片(10000X)

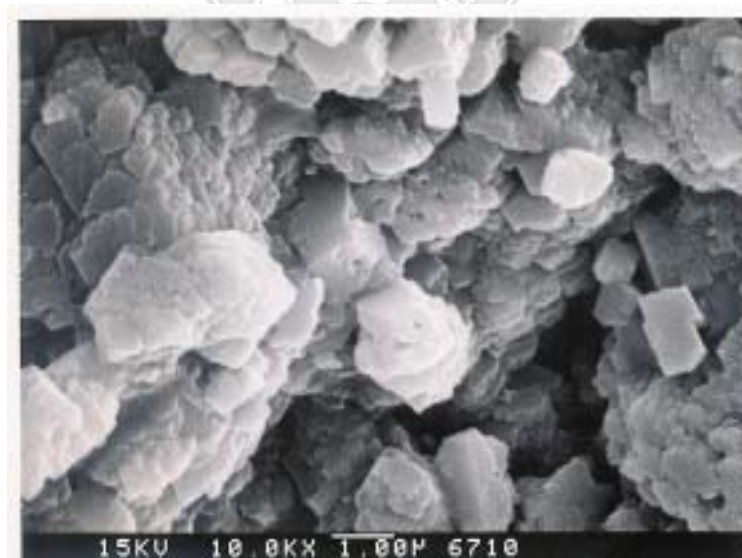


圖 4-16 UF 薄膜操作 120 小時之表面 SEM 照片(10000X)

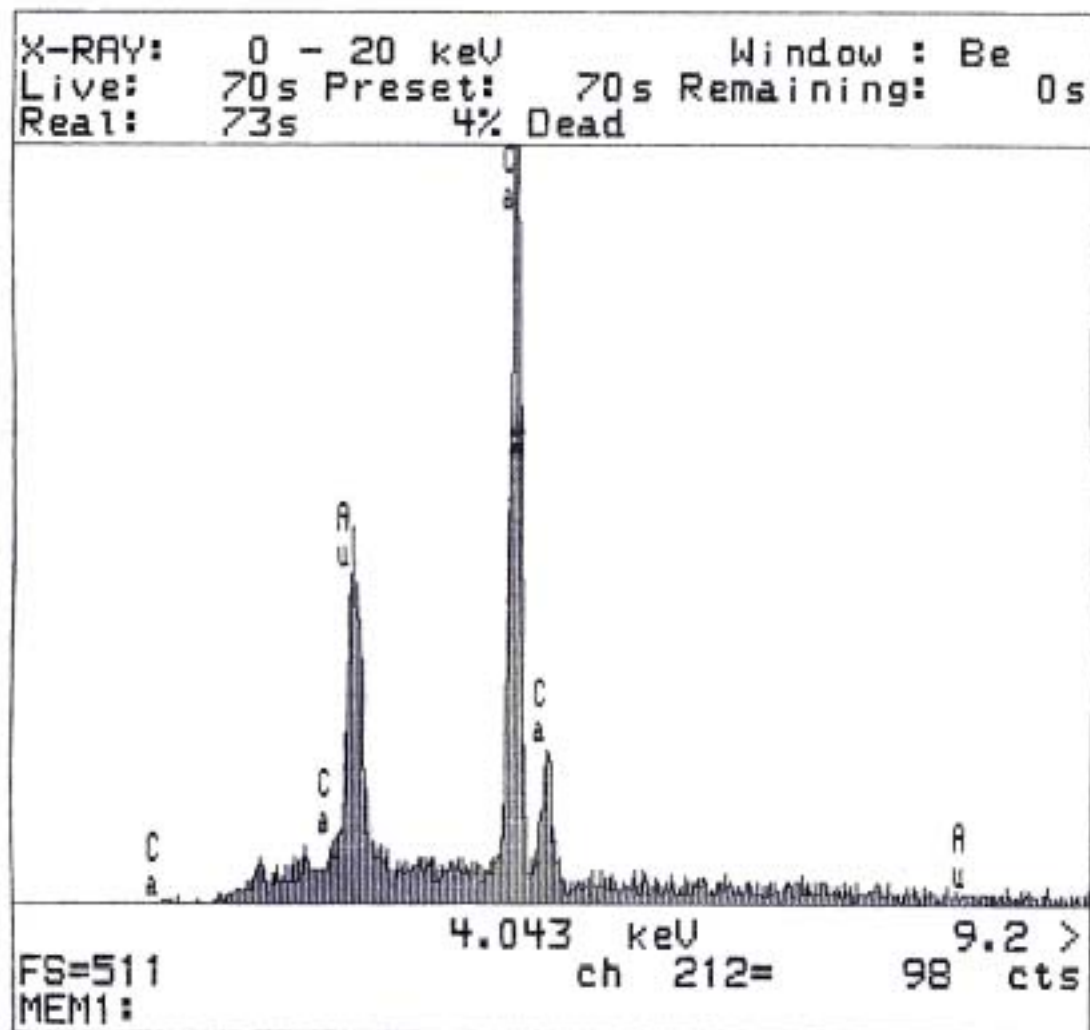


圖 4-17 UF 薄膜操作 120 小時之 EDS 圖譜

4-5-1-2 臭氧氧化處理

本實驗使用臭氧來處理經混凝、砂濾及 UF 薄膜前處理後的二級放流廢水。使用的臭氧供給劑量為 300 mg/hr，並觀察臭氧劑量與 TOC 降解之變化如表 4-2 及圖 4-18 所示。結果顯示添加適量的臭氧劑量後即可與水中有機物質進行礦化反應(有機物轉化成二氧化碳與水的過程)，而水中較大分子量有機物亦隨著臭氧的氧化反應分解成為較低分子的中間產物(包括醛、酮及有機酸)，儘管文獻提出臭氧與有機酸的直接反應速率相當慢，而本實驗數據證明有機物質降解形成這些小分子有機物後仍能進行有效的礦化作用，其原因應該與臭氧在廢水中進行自解作用形成氫氧自由基有關，而氫氧自由基的非選擇性反應可直接將這些有機性中間產物反應成二氧化碳。當持續增加臭氧劑量達 550 mg/L 時，TOC 濃度已趨近於平衡狀態為 0.72 mg/L，去除率為 70%，其表示水中易分解的有機物質大部份已被分解，所剩的是其他較難分解的有機物質，因此 TOC 去除效果並不隨之增加。

表 4-2 氧化時間、劑量與 TOC 濃度降解之關係

時間(min)	臭氧劑量(mg/L)	TOC (mg/L)	TOC 去除率(%)
0	0	2.43	-
20	50	2.17	11
40	100	1.98	19
60	150	1.87	23
80	200	1.66	32
100	250	1.36	44
120	300	1.23	49
140	350	1.07	56
160	400	0.94	61
180	450	0.84	65
200	500	0.79	67
220	550	0.72	70
240	600	0.72	70

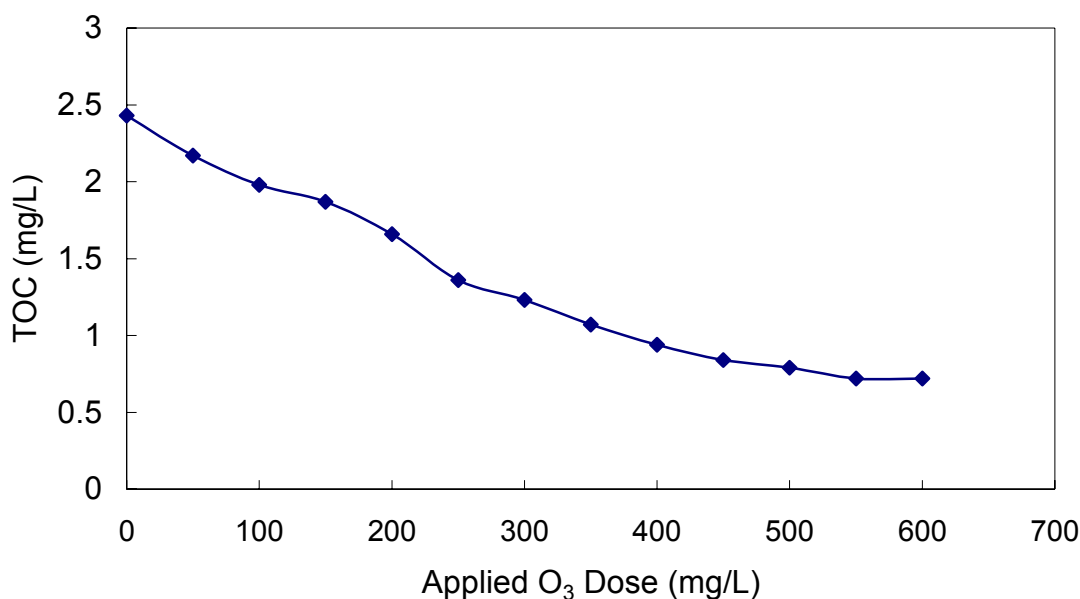


圖 4-18 臭氧劑量與水中 TOC 降解之關係

4-5-1-3 水質特性之比較

UF 薄膜過濾與臭氧氧化是兩種不同型態的有機物去除機制。因此，所去除污染物質種類及效果也大不相同，下述主要針對兩者對水質去除特性做說明。由圖 4-19 可看出混凝劑可與水中非溶解性含氮物質有效結合，因而降低凱氏氮之濃度，UF 薄膜則可阻擋溶解性含氮物質通過，去除水樣中的氨氮，COD 及 TOC 之去除趨勢如圖 4-20 顯示，水中的非溶解性有機物混沉後已有部分去除，再經 UF 薄膜過濾，即可除去大部分非溶解性有機物，而臭氧會將水中之小分子溶解性有機物質內的不飽和雙鍵氧化降解，形成水及二氧化碳，其餘未能去除的較大分子量的有機物質，僅能打斷鍵結而形成更具極性及親水性的小分子有機物或形成簡單的中間產物，如醛、酮、酸等物質，

綜觀上述之各項水質之去除趨勢，發現 UF 薄膜對於氨氮、凱氏氮、COD、TOC 皆有不錯之去除成效，而臭氧氧化則是對於水中含氮物質與有

機物質有明顯之移除效果，但因陰離子、導電度、總鹼度及金屬離子等部份尚未能有效去除，故將經混凝及砂濾程序後的水樣以 RO 逆滲透與 EDI 電透析進行後續處理，並探討其成效。

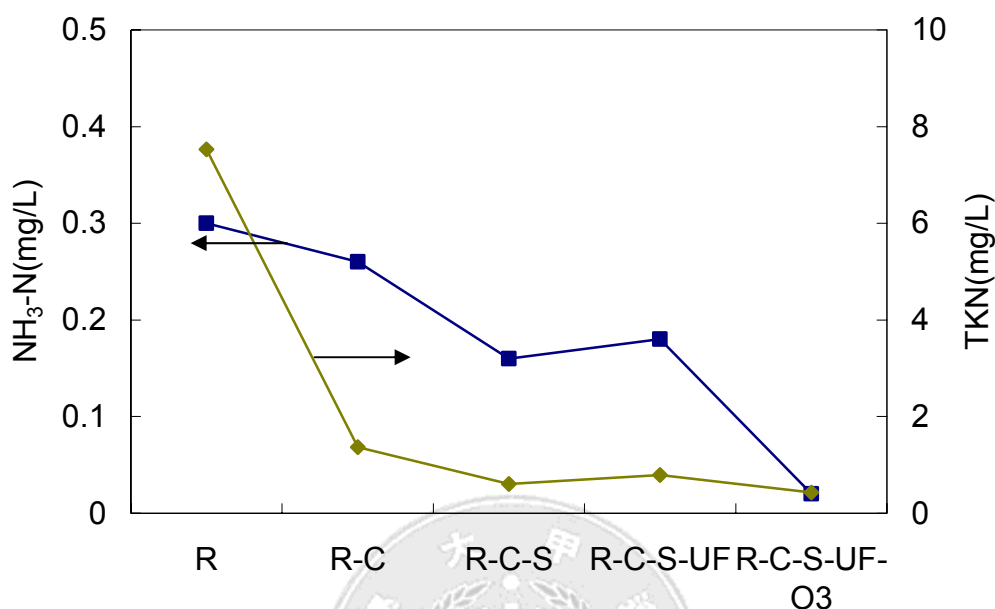


圖 4-19 混凝、砂濾、UF 及臭氧處理後氨氮與凱氏氮之變化情形

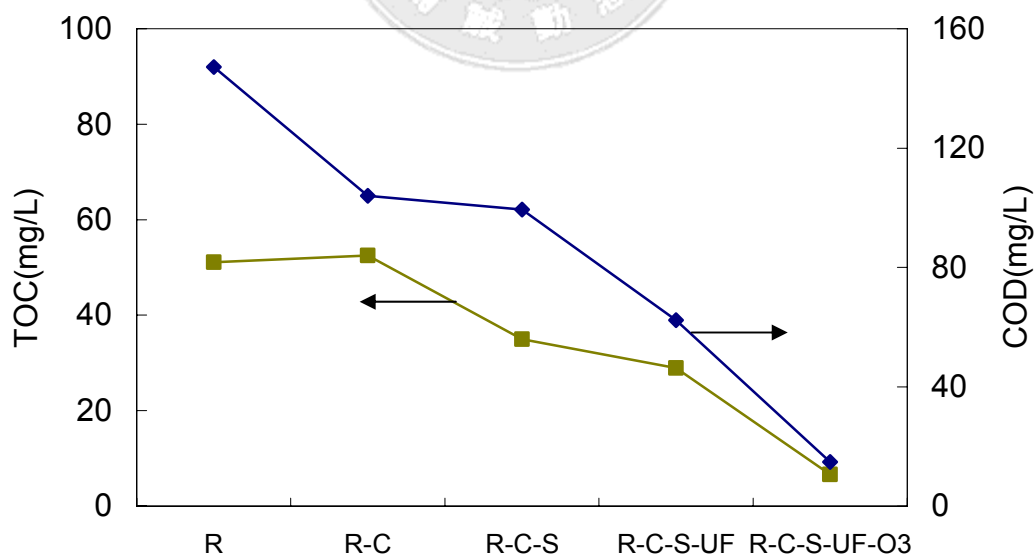


圖 4-20 混凝、砂濾、UF 及臭氧處理後 TOC 與 COD 之變化情形

4-5-2 RO 逆滲透與 EDI 電透析處理

4-5-2-1 SDI 薄膜積垢指數

由於 RO 逆滲透薄膜會因積垢而快速降低其操作效能,因此在將水樣引入 RO 逆滲透前,必需針對進流水特性測試其薄膜積垢指數,以評估對 RO 薄膜的積垢影響。本實驗採用 SDI(Silt Density Index)值作為薄膜積垢指數,分別針對紙廠二級放流水經混凝及砂濾處理、紙廠二級放流水經混凝及砂濾續接 UF 薄膜和紙廠二級放流水經混凝及砂濾續接 1 μm 薄膜處理完後進行 SDI 實驗,其結果如表 4-3 所示,發現紙廠二級放流水經混凝及砂濾續接 UF 薄膜處理完後的水樣其 SDI-15 500 mL 介於 3.0 ~ 5.0,表示若將此種處理程度的水引入 RO 逆滲透裝置,會對 RO 薄膜產生中度積垢的可能性;而紙廠二級放流水經混凝及砂濾處理和紙廠二級放流水經混凝及砂濾續接 1 μm 薄膜處理完後的水樣其 SDI-15 500 mL 皆無法量測,其原因乃水中之懸浮固體物過多,而通過 0.45 μm Millipore 濾膜 15 分鐘後之濾液還未達實驗最初所需收集的 500 mL,已不符合 SDI-15 500 mL 實驗方法,表示如果將此兩種水樣導入 RO 逆滲透裝置後,會使得 RO 薄膜快速地嚴重積垢,因此必需加入適當前處理設備來去除雜質。但由於本研究使用之 UF 薄膜成本反而較 RO 高而且流通量亦未能顯著提升的前提下,因此仍選擇紙廠二級放流水經混凝及砂濾續接 1 μm 薄膜處理完後的水樣進行後續相關 RO 逆滲透實驗。

表 4-3 造紙二級放流廢水經不同處理流程後之 SDI 值變化

種 類	項 目		SDI 值
原-混-砂	SDI-5	100 mL	19.8
		500 mL	-
	SDI-10	100 mL 500 mL	9.9 -
原-混-砂-UF	SDI-15	100 mL 500 mL	6.6 -
	SDI-5	100 mL	5.4
		500 mL	5.2
原-混-砂-1 μ m	SDI-10	100 mL	4.1
		500 mL	4.0
	SDI-15	100 mL 500 mL	3.4 3.3
原-混-砂-1 μ m	SDI-5	100 mL	19.7
		500 mL	-
	SDI-10	100 mL 500 mL	9.7 -
原-混-砂-1 μ m	SDI-15	100 mL	6.6
		500 mL	-

4-5-2-2 RO 逆滲透

本實驗採用 DOW 及 CSM 公司所生產之螺旋捲繞式 RO 逆滲透薄膜，其材質皆為聚醯胺基(Polyamide)，將二級放流廢水經混凝及砂濾後，用抽水馬達加壓通過 1 μm 薄膜及活性碳吸附裝置之前處理，然後再用幫浦將水樣引入 RO 裝置，以針閥控制濃縮液之壓力。取 RO 薄膜前之壓力與濃縮液之壓力的平均值作為 RO 薄膜之操作壓力。實驗中 RO 薄膜之操作壓力分別控制在 50、60、70、80、90 psi，由圖 4-21 得知，當改變兩種 RO 薄膜之操作壓力，兩種薄膜產生之濾液與濃縮液之流量並無明顯差異，而通過 RO 薄膜後濃縮液之流量皆隨操作壓力上升而明顯地逐漸下降，反之濾液流量隨著壓力增加而緩慢上升，因此就濾液及濃縮液流量來說，兩種 RO 薄膜並沒有太大的差別。圖 4-22 為兩種 RO 薄膜改變操作壓力後之導電度變化，可發現通過 DOW 的 RO 薄膜後水樣之導電度會隨著壓力增加而呈現不規律的變化，但通過 CSM 的 RO 薄膜後水樣之導電度會隨著壓力上升而呈現穩定的下降，且其導電度之去除效果也比 DOW 的 RO 薄膜顯著。

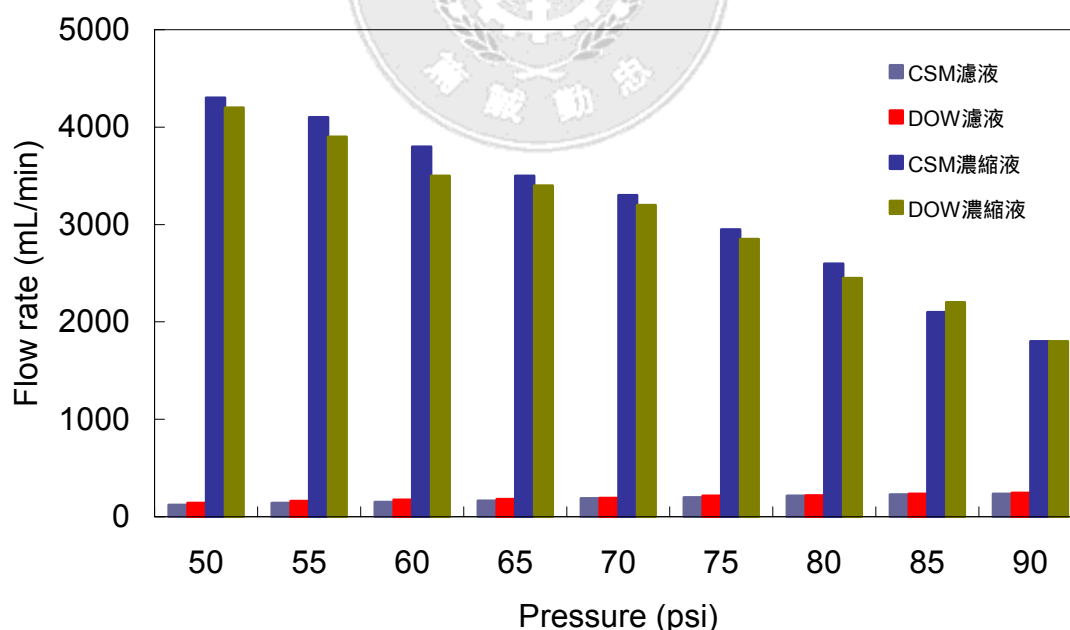


圖 4-21 兩種 RO 薄膜改變操作壓力後濾液與濃縮液之流量變化

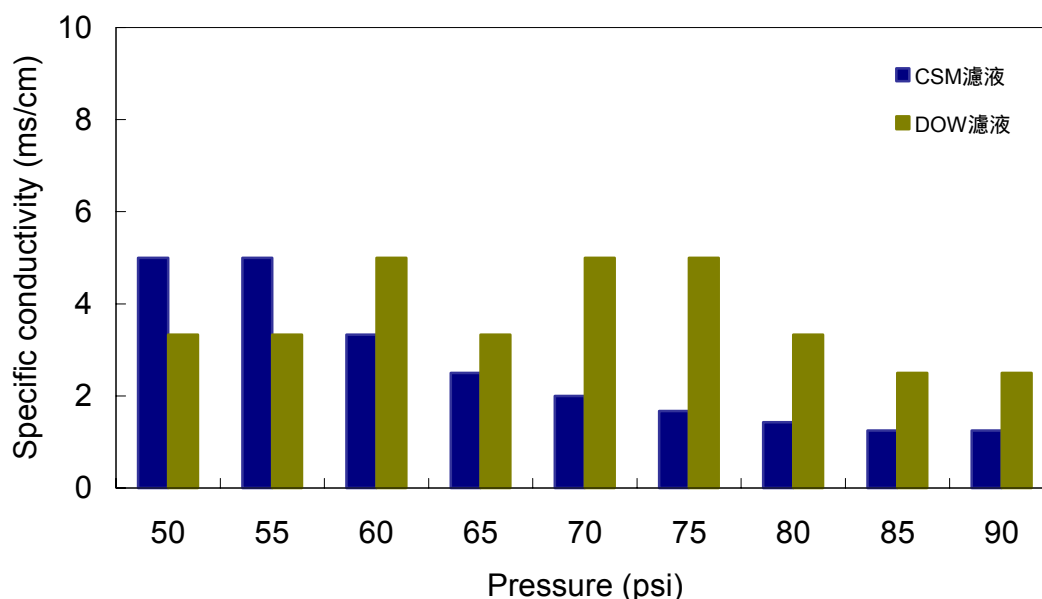


圖 4-22 兩種 RO 薄膜改變操作壓力後滲液之導電度變化

就兩種 RO 薄膜改變其操作壓力後之水質變化而言，其結果如圖 4-23 顯示，大部分的陰離子、有機物及金屬離子之濃度會隨著壓力上升而下降，整體而言，以操作壓力為 90 psi 之處理效果最佳，於操作壓力 90 psi 之下兩種 RO 膜其處理效果並無明顯差異。綜合以上的測試結果，由於兩種 RO 薄膜其滲液與濃縮液之流量及水樣處理完後之水質情況皆相似，唯有導電度之處理效果有差異，因此選擇對於導電度去除效果穩定之 CSM RO 薄膜作為後續實驗之過濾工具。

在進行後續的 RO 逆滲透實驗時，使用抽水幫浦將濃縮液導入原水儲槽，以減少濃縮液的體積並達到零排放的原則，且在操作的過程中不對 RO 薄膜進行反沖洗，圖 4-24 為 CSM 的 RO 薄膜經長時間操作後之流通量變化，操作期間內水溫約介於 25 ± 1 ，圖 4-25 為 CSM 的 RO 薄膜長時間操作後之產水量，由這兩個圖可以看出，在操作 15 小時內，滲液之流量已從 225 mL/min 快速減少至 50 mL/min；相對地，產水量的上升曲線也開始變慢，表示薄膜已開始阻塞且開始積垢；當操作時間達 30 小時，滲液之流

量只剩 10 mL/min，已達過濾速度極限，且產水量之上升曲線也趨於平緩，由此可知薄膜已發生嚴重的積垢。圖 4-26 及圖 4-27 為 RO 薄膜進行過濾前及過濾時間達 30 小時後之 SEM 相片，由照片可看出，在短短的 30 小時操作時間內，薄膜的積垢情形非常嚴重，其原因為進流水之 SDI 值過高，水中的污染物在高壓下快速地累積在薄膜表面，使得薄膜表面開始阻塞，由於實驗過程中並沒有進行反沖洗的步驟，因此膠凝層的厚度會逐漸增加，而膜面附近的溶質濃度也會隨著升高，於是造成薄膜不可逆積垢的產生。



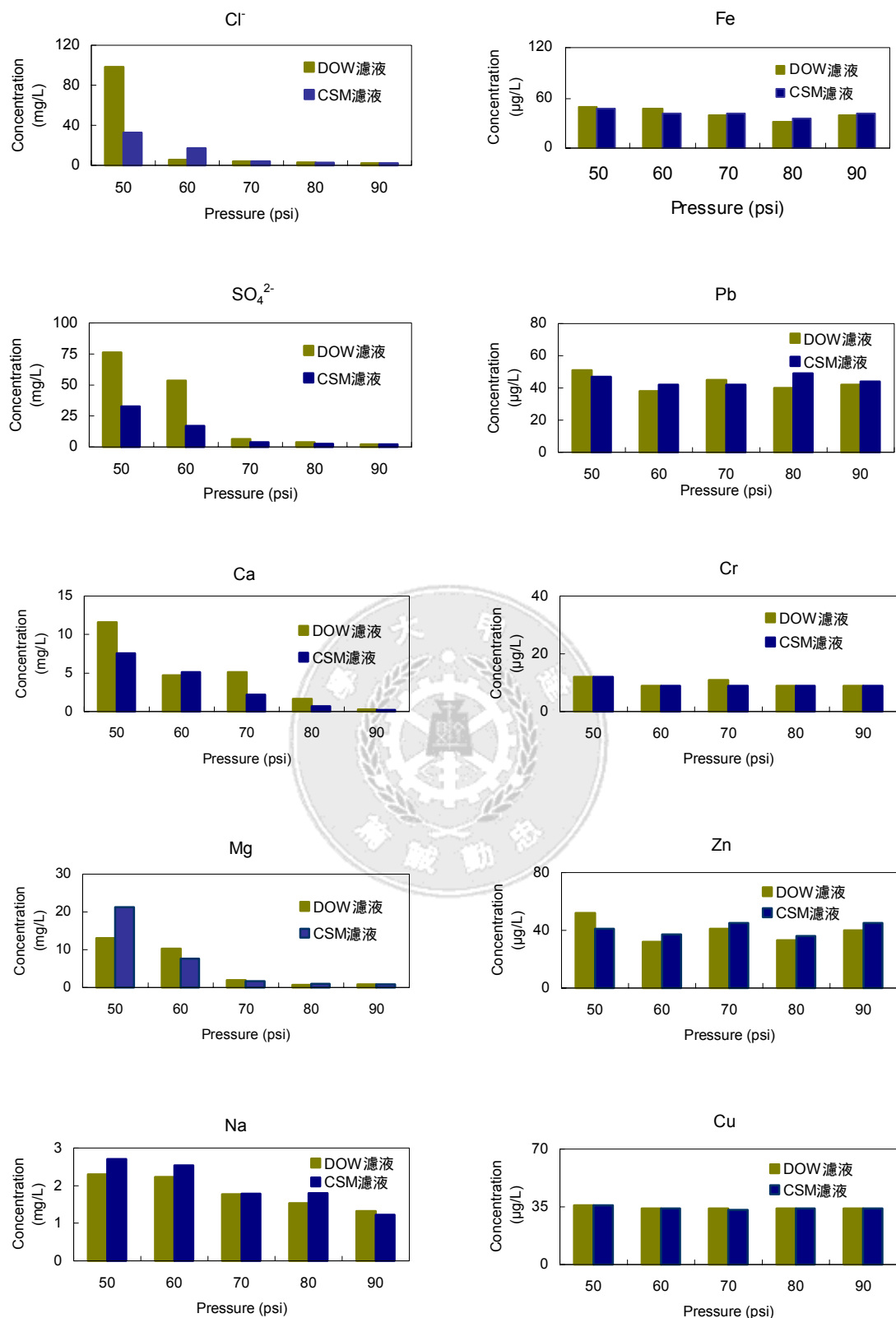


圖 4-23 兩種 RO 薄膜改變操作壓力後濾液之水質變化

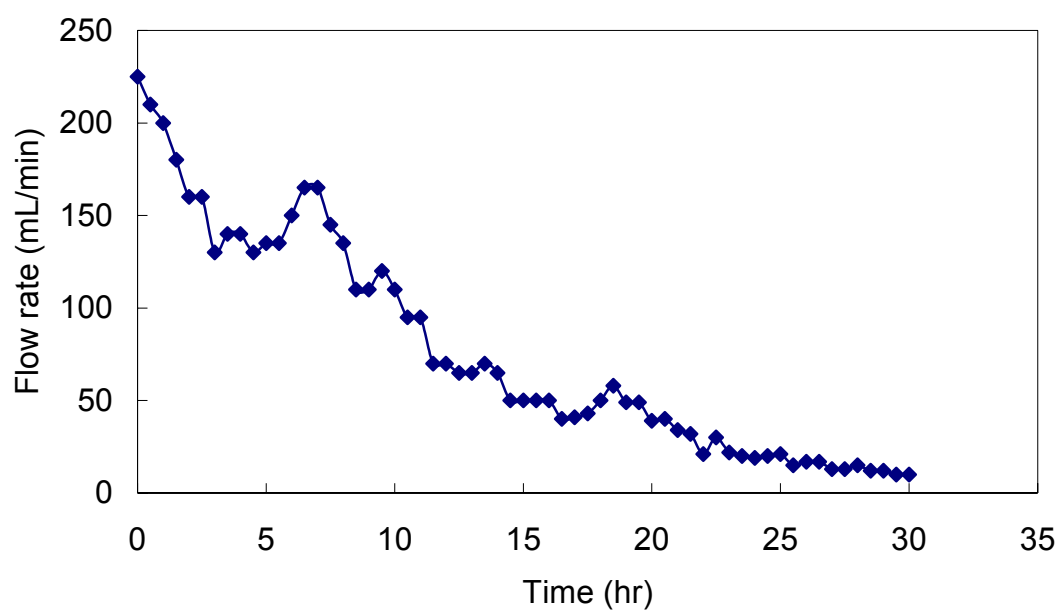


圖 4-24 RO 薄膜長時間操作之流通量隨時間變化圖

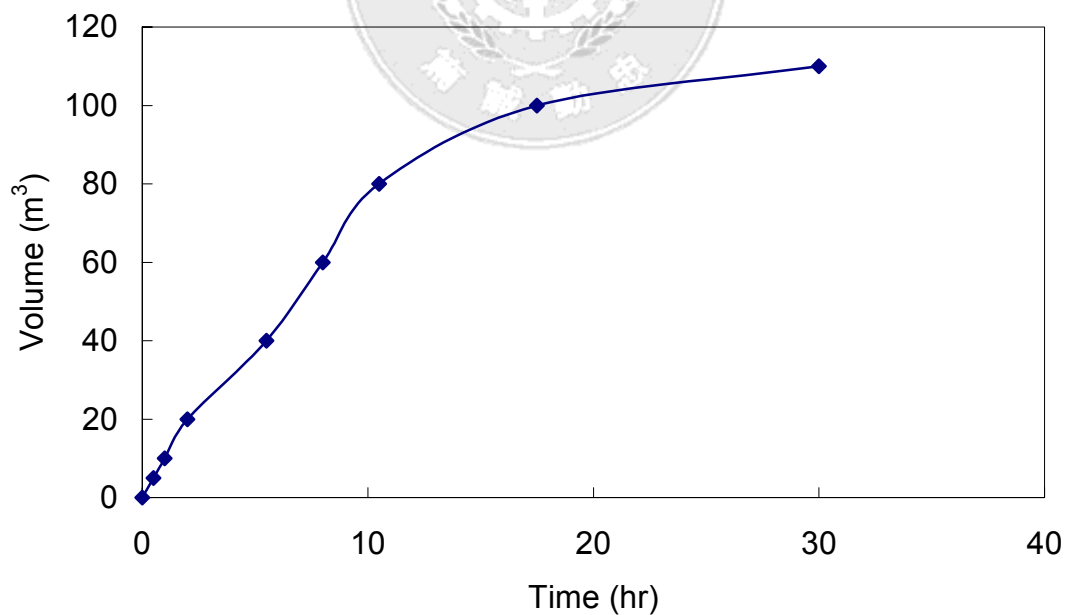


圖 4-25 RO 薄膜長時間操作之產水量隨時間變化圖

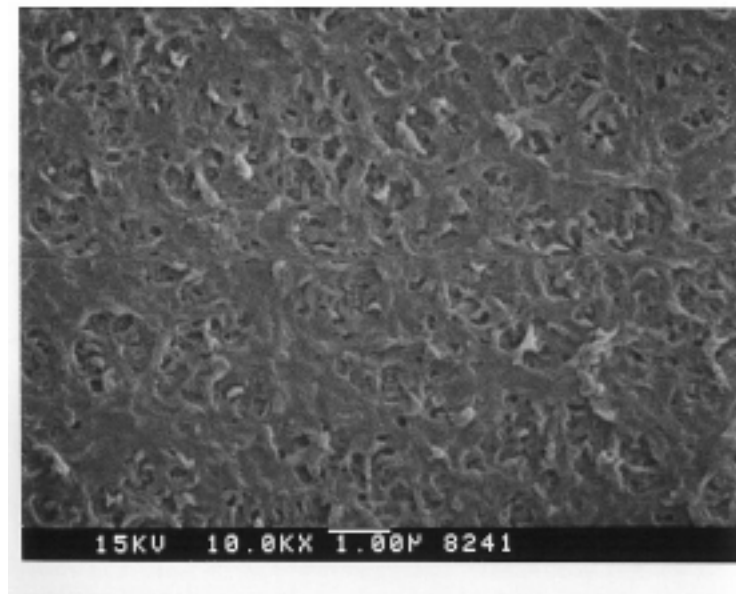


圖 4-26 RO 薄膜操作 0 小時之表面 SEM 照片(10000X)



圖 4-27 RO 薄膜操作 30 小時之表面 SEM 照片(10000X)

圖 4-28 為操作 30 小時之 RO 薄膜用 EDS 以 X-ray 進行繞射後之半定量圖譜，圖中顯示薄膜上之膠體層之成分主要以 Al 為最多，其次為 Mg、S 及 Ca 等等，由此可知，進流水中之 Ca、Mg 及陰離子大部份都能被 RO 薄膜阻擋在薄膜表面之上。

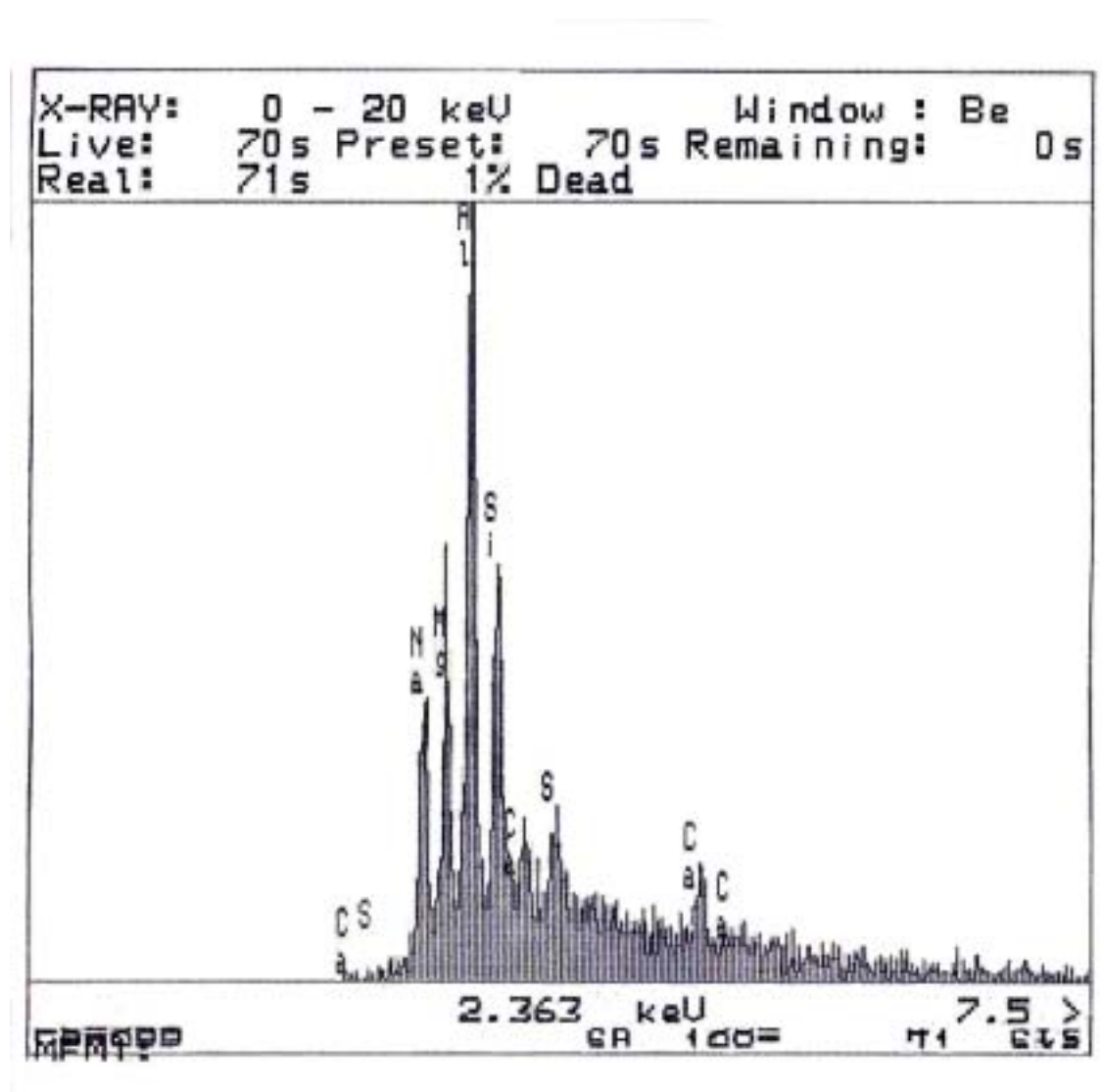


圖 4-28 RO 薄膜操作 30 小時之 EDS 圖譜

4-5-2-2 EDI 電透析

本實驗使用德國 SG 公司 E-20 型 EDI 電透析設備針對已經過混凝、砂濾及 RO 程序之紙廠二級放流廢水進行後續的處理，處理過的水樣用抽水幫浦導入陽離子交換器和陰/陽離子交換器，作為 EDI 電透析之前處理，而後再用幫浦將水樣通過 EDI 電透析裝置，並以針閥控制流入 EDI 裝置之壓力，以免壓力過大而破壞離子選擇交換膜。

實驗一開始先固定壓力為 14 psi，以電壓電流調整器調整電流，將操作電流分別控制在 4、8、12、16、20、24 A，監測其電導度變化並量測濾液之流量，其結果如圖 4-29 及圖 4-30，由圖中可知經 RO 逆滲透處理過的水樣以陽離子交換器和陰/陽離子交換器未能有效減低導電度值，而只要通過有通電之 EDI 設備，導電度即由 0.18 ms/cm 降至 0.15 ms/cm，甚至是 0.12 ms/cm，其中以操作電流在 4 A 之情況下導電度最低，而濾液於 14 psi 下之流量在操作電流 4 A 之情況下為 190 mL/min，爾後增加操作電流，其濾液之流量開始緩慢下降；當操作電流為 24 A 時流量已降至 160 mL/min。圖 4-31 為 14 psi 下濾液經不同電流處理後之水質變化，由圖可看出只要 EDI 裝置有通以電流，濾液內大部分污染物之濃度即會下降，當電流由 4 A 增加到 12 A 時，大部分的污染物之去除效果已有明顯提升，但操作電流由 12 A 增至 24 A 處理效果並沒有明顯的增加。由以上之電流測試可發現，當濾液之操作壓力控制在 14 psi 且 EDI 裝置之電流控制在 12 A，濾液之污染物和導電度即有顯著之去除效率，因此 12 A 為本研究操作 EDI 裝置最適合之操作電流。

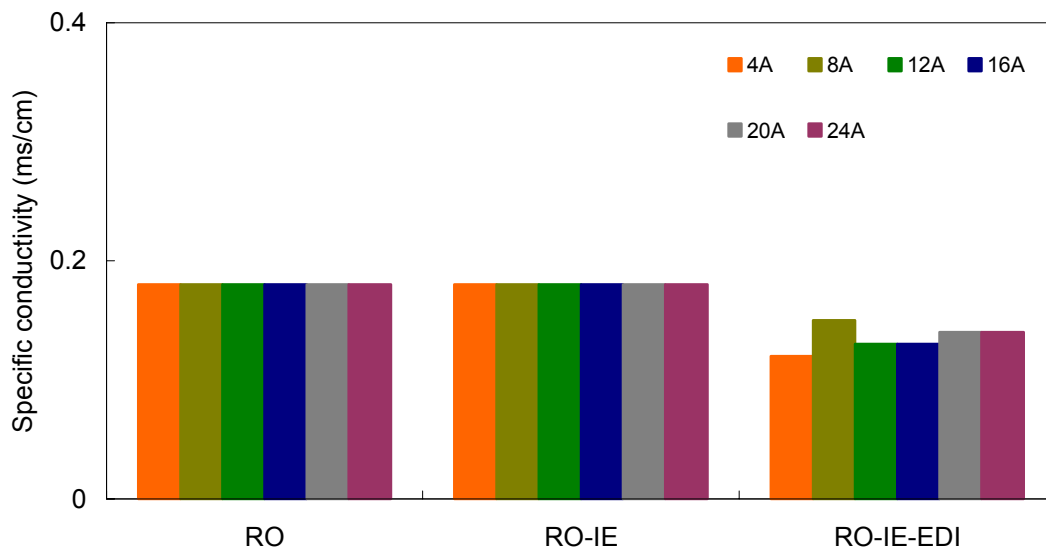


圖 4-29 濾液於 14 psi 下經 EDI 流程之導電度變化

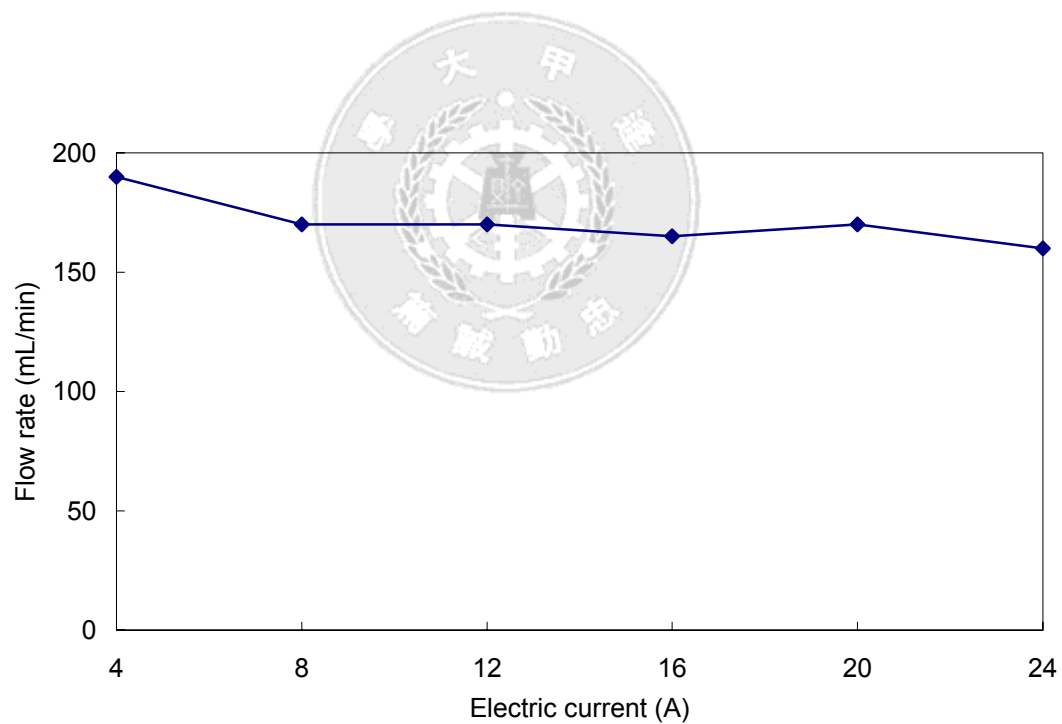


圖 4-30 濾液於 14 psi 下經不同電流處理後之流量變化

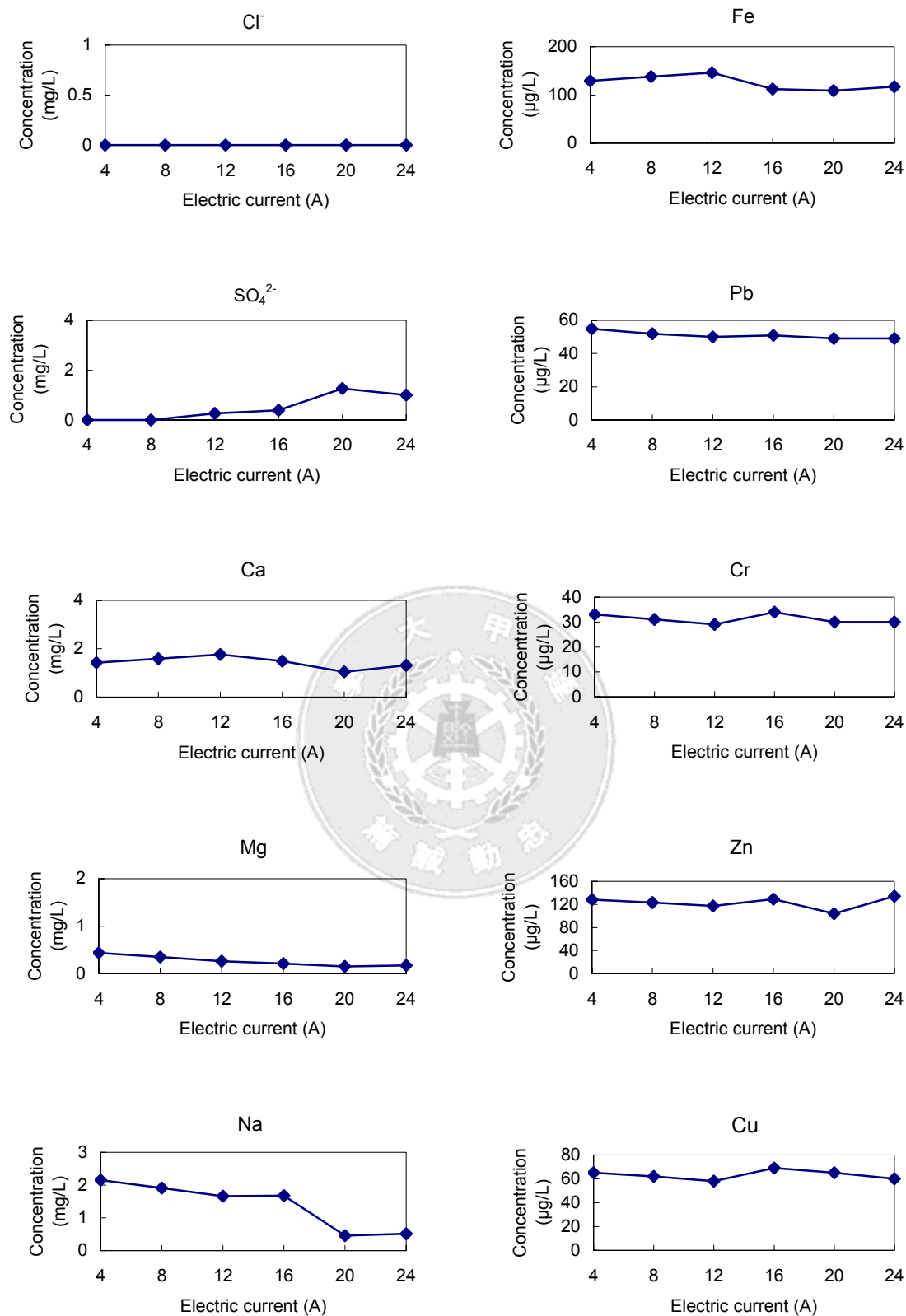


圖 4-31 14 psi 下濾液經不同電流處理後之水質變化

經過上述之電流測試後，將 EDI 電流固定為 12 A，以針閥將操作壓力控制在 14、16、18、20、22、24 psi 下，監測其導電度變化並量測濾液之流量，其結果如圖 4-32 及圖 4-33，由圖中可發現操作壓力越大其導電度去除效果就越差，在 14 psi 下導電度已由 0.15 ms/cm 去除至 0.11 ms/cm，當壓力超過 18 psi，導電度就已無任何去除效果，因此其與流量有直接之關係；當流量增大時，濾液會快速的通過 EDI 設備，因此其導電度未能被有效除去。圖 4-34 為濾液在不同壓力下經 12 A 處理後之水質變化，當操作壓力由 14 psi 升到 20 psi 時，大部分的污染物皆有不錯之去除效果，但增加到 24 psi 時濃度又有上升之趨勢，其原因為操作壓力大，流量就相對的提升，流量大時濾液留在 EDI 設備內的時間就會縮短，因此陰陽離子還來不及穿過薄膜就已流出 EDI 設備，污染物之去除效率也隨之下降，由此可知，當操作壓力增加到 20 psi 已有明顯之去除效果。由以上之壓力測試可發現，當濾液之操作電流控制在 12 A 且 EDI 裝置之電流控制在 20 psi，濾液之污染物有顯著之去除效率，但由於 20 psi 操作壓力時的導電度並未能被去除，因此可以選擇以 18 psi 作為 EDI 操作最適合之壓力。

綜合上述 EDI 之操作電流及操作壓力的測試實驗，可得知經 RO 逆滲透處理過的水樣以陽離子交換器和陰/陽離子交換器做前處理後，將 EDI 裝置之操作壓力選擇 18 psi 及操作電流選擇 12 A 可將水樣的污染物作最有效的去除。

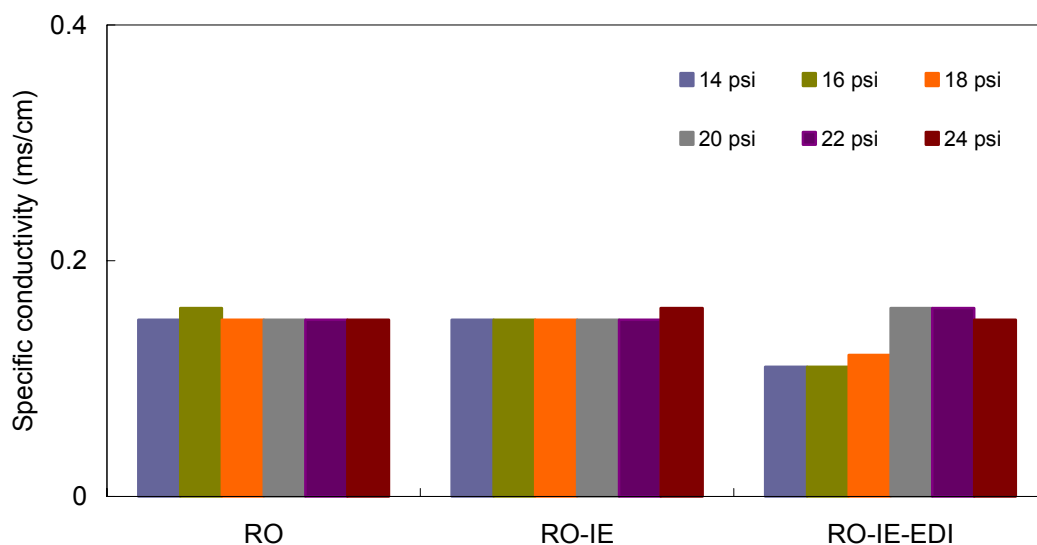


圖 4-32 濾液於 12 A 下經 EDI 流程之導電度變化

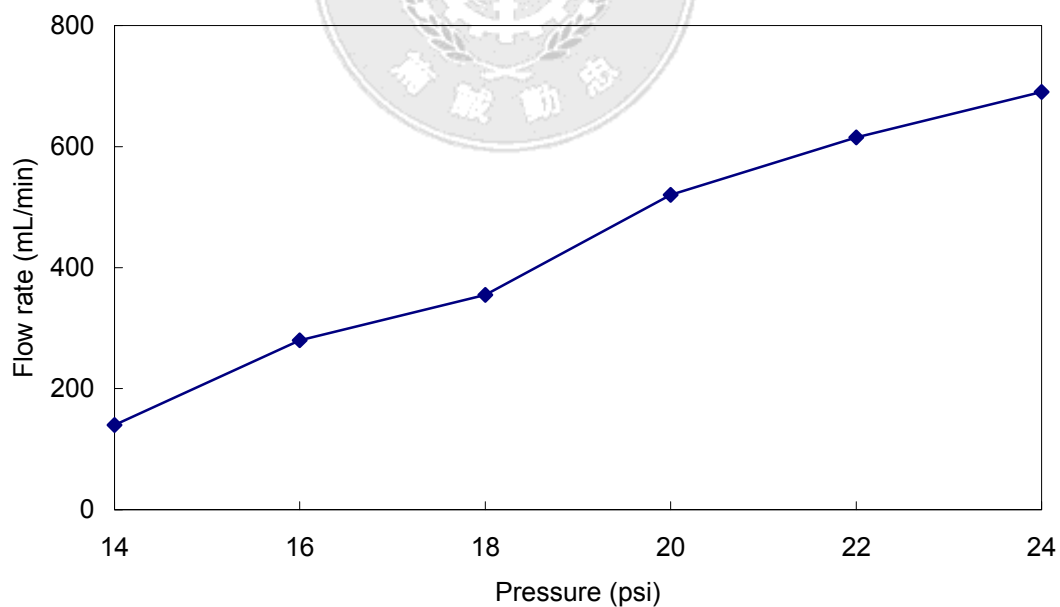


圖 4-33 濾液在不同壓力下經 12 A 處理後之流量變化

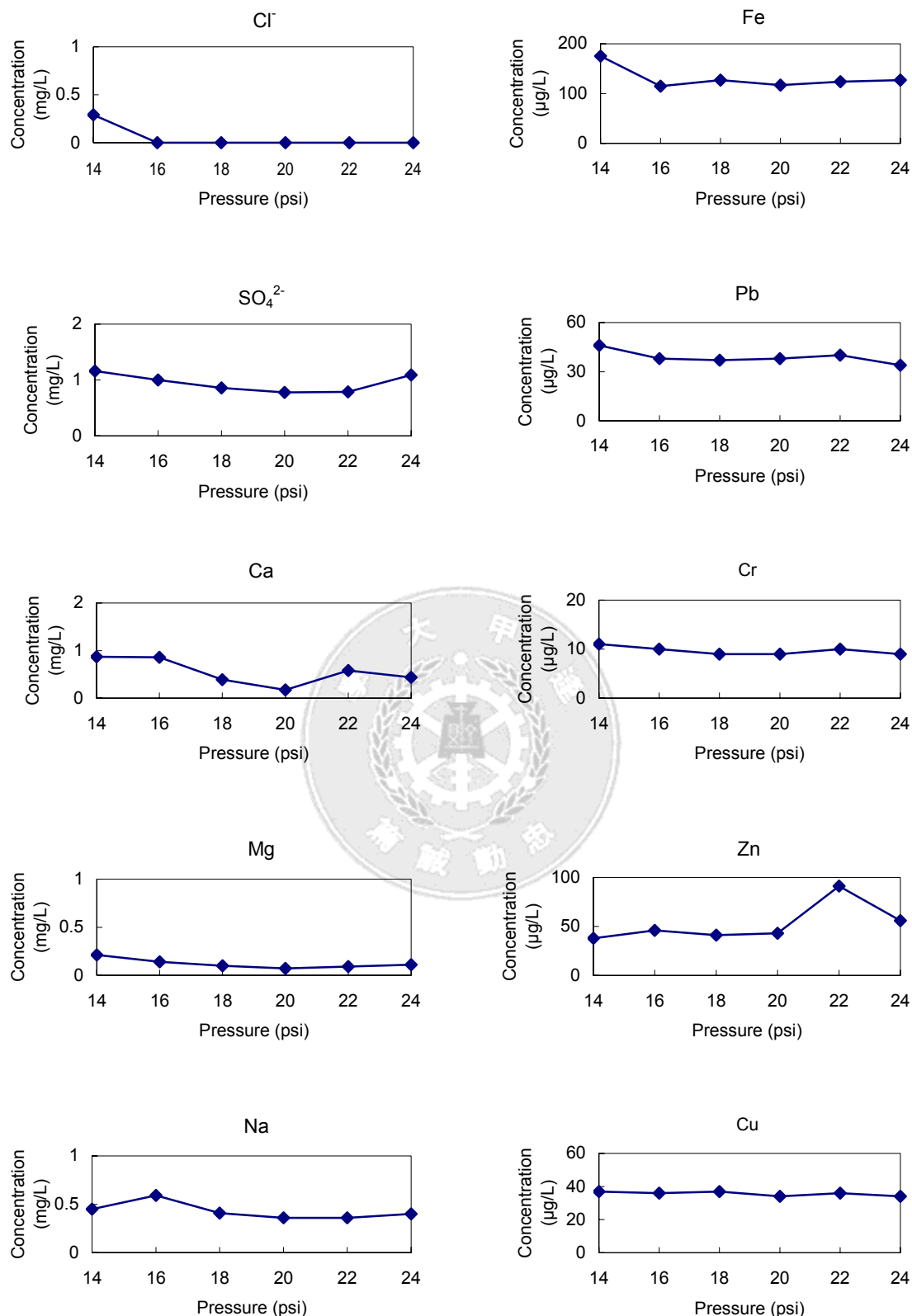


圖 4-34 濾液在不同壓力下經 12 A 處理後之水質變化

4-5-2-3 水質特性之比較

將經混凝及砂濾程序後的水樣以 RO 逆滲透與 EDI 電透析進行後續處理，下述將針對兩者對水質去除特性進行說明與比較。如圖 4-35 所示，導電度與總鹼度於混凝及砂濾程序僅有些許之去除，但通過 RO 時水中之離子會被擋在薄膜外，使導電度與總鹼度之去除成效明顯增加，再通過 EDI 後，可讓導電度與總鹼度之濃度降至 0.18 ms/cm 及 24.75 mgCaCO₃/L。水中含氮物質之去除效果如圖 4-36 顯示，凱氏氮之濃度於混凝處理有明顯的下降，而 RO 薄膜可去除溶解性的含氮物質使氨氮濃度達到 0.08 mg/L，圖 4-37 為水中有機物質經處理之變化情形，混凝程序可有效降低 COD 及 TOC，由於 RO 程序中有粉狀活性碳做前處理，可吸附部分水中之殘留有機物質，因此經過 RO 逆滲透後 TOC 已可降至無法偵測的範圍。由於離子交換裝置作為 EDI 程序之前處理裝置，當水中有機物在酸性狀態下，陰離子樹脂因靜電與凡得瓦爾力的結合，具有強但高選擇性的吸附力，有機物可進入樹脂結構被吸附去除，因此 COD 之濃度可達 7.47 mg/L。陰離子的變化情形如圖 4-38，當水樣通過 RO 薄膜時大部分之溶解性鹽類均可被有效去除，而再經 EDI 電透析後，陰離子大致皆可降至無法偵測的範圍。圖 4-39 為水中金屬離子經處理後之濃度變化，因 RO 逆滲透之進流水 SDI 值過高且實驗過程中濃縮液有迴流至原水儲槽，使得 RO 薄膜快速積垢，在膜面產生濃度極化之現象，且濾液內之污染物會通過 RO 薄膜而被濃縮，大部分金屬離子之濃度不降反升，而 Ca 與 Mg 因其在薄膜表面會與 SO₄²⁻ 結合形成 CaSO₄ 與 MgSO₄，所以其於膜面之濃度不會升高，可被有效去除，爾後再通過 EDI 設備，即能提高對金屬離子的移除效果。

綜觀上述，發現 RO 逆滲透對於水中含氮物質、有機物質、陰離子皆有不錯的去除效果，而再經 EDI 電透析處理後的再生水將作為更高用途之再利用水源。

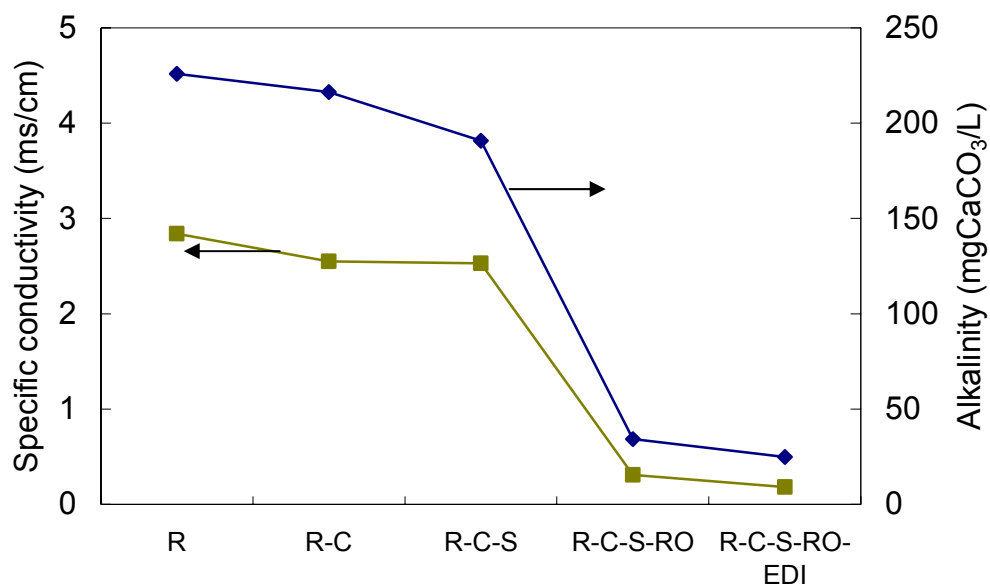


圖 4-35 混凝、砂濾、RO 及 EDI 處理後導電度與總鹼度之變化情形

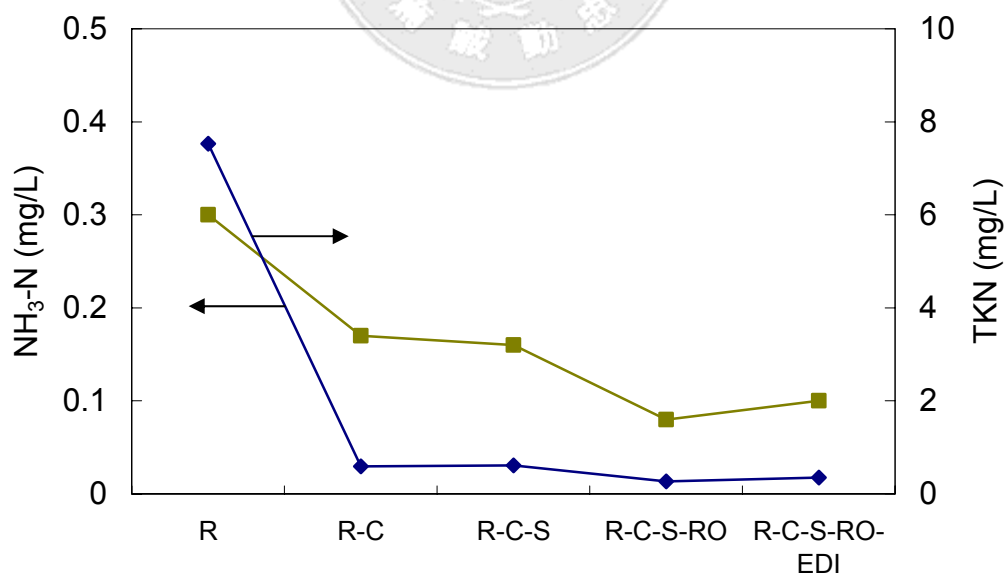


圖 4-36 混凝、砂濾、RO 及 EDI 處理後氨氮與凱氏氮之變化情形

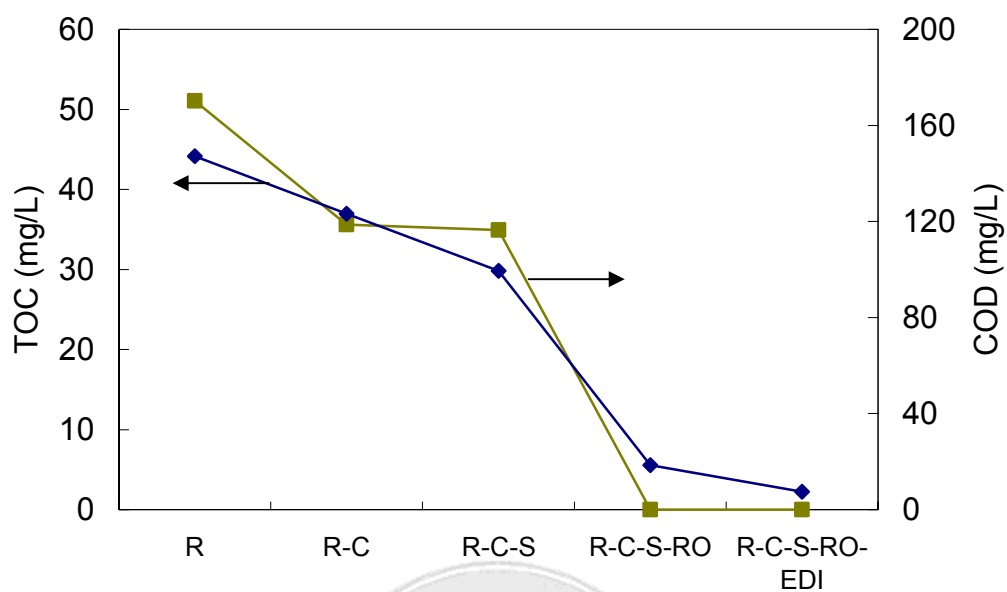


圖 4-37 混凝、砂濾、RO 及 EDI 處理後 TOC 與 COD 之變化情形

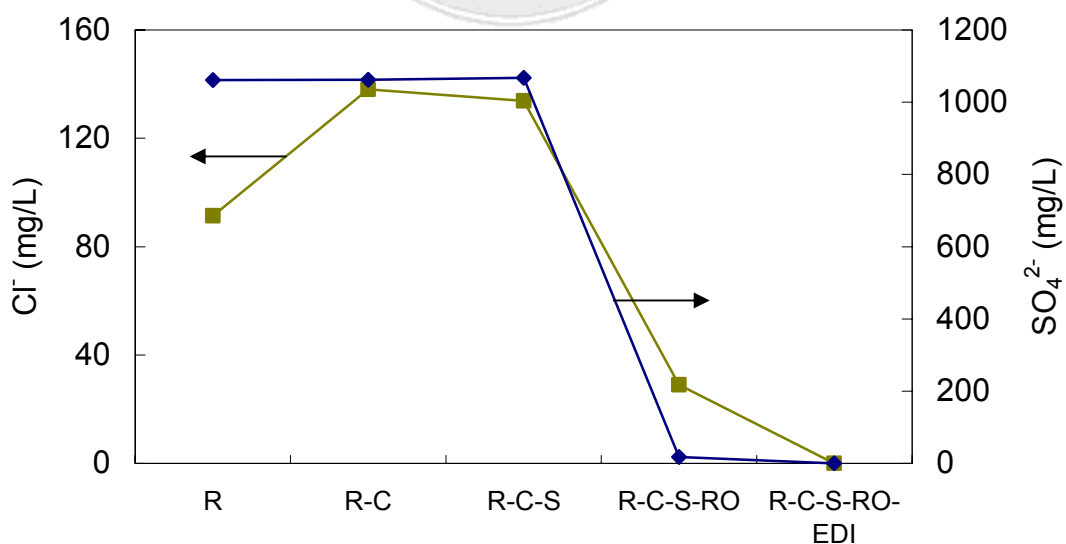


圖 4-38 混凝、砂濾、RO 及 EDI 處理後 Cl⁻ 與 SO₄²⁻ 之變化情形

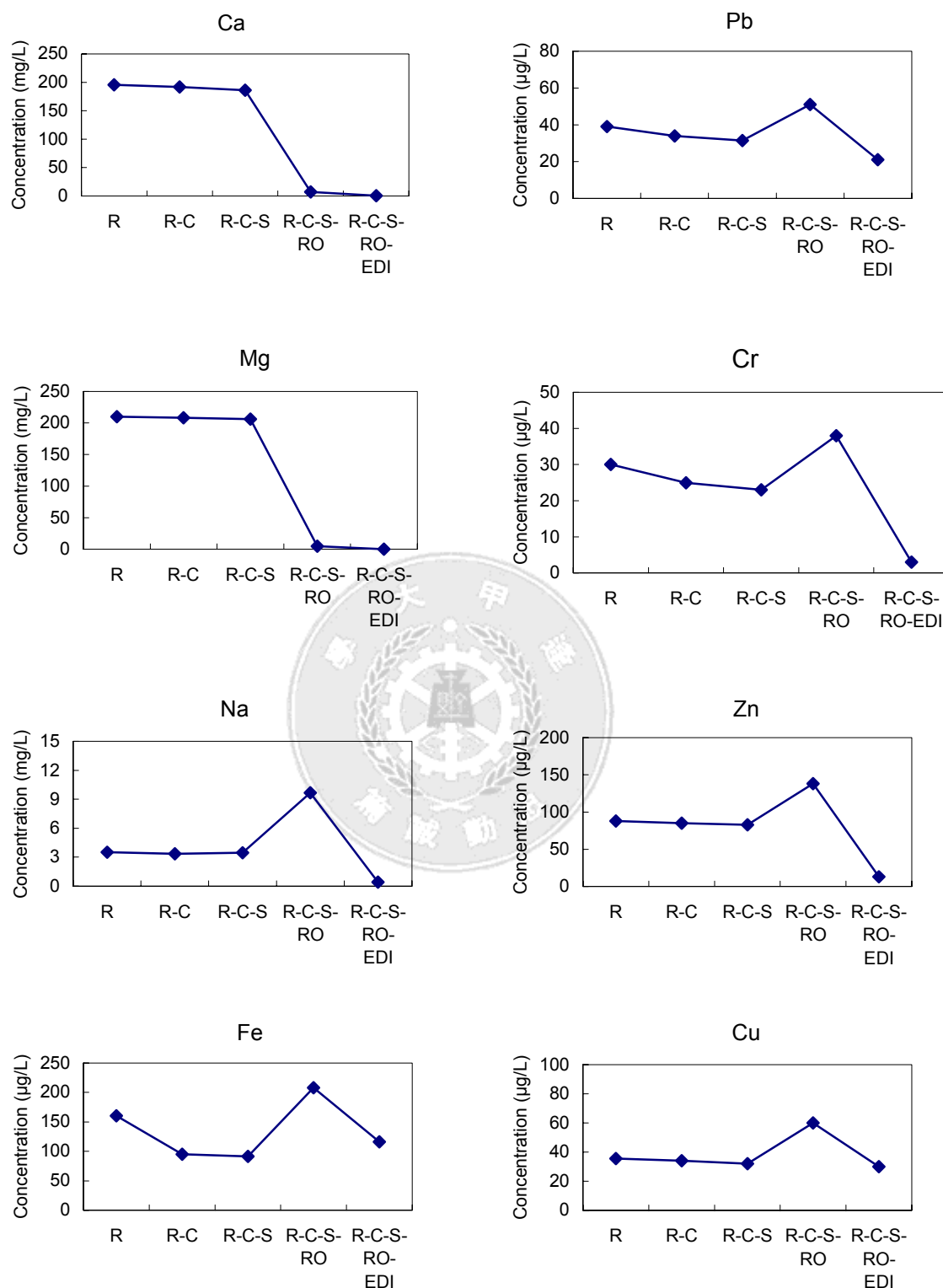


圖 4-39 混凝、砂濾、RO 及 EDI 處理後金屬離子之變化情形

4-6 整體污染物去除效果

4-6-1 回收技術對污染物去除率之比較

由於本研究對於每一個處理流程之應用目的及回收水質(如表 4-4)都不儘相同，因此必須針對每一處理程序及水質條件進行深入的探討。混凝續接砂濾的前處理裝置對於水中之懸浮固體物、濁度、含氮物質及大分子有機物之去除成效皆不錯，也因為含氮物質的移除，所以凱氏氮有 92 % 的去除效果；UF 薄膜對於大分子有機物質、凱氏氮、氨氮、濁度及部分金屬離子都有不錯的去效果，因大分子有機物的除去，TOC 亦有 43 % 的去效果；臭氧主要是破壞不飽和雙鍵及去除色度，對於有機物的分解效果亦佳，惟所需添加之臭氧劑量相對較高(500 mg/L)；RO 逆滲透主要是在分離所有溶鹽與無機分子和任何分子量大於 1000 Da 的有機物，因此原水經混凝與砂濾前處理及至 RO 流程之濁度、凱氏氮、TOC、 SO_4^{2-} 、Ca 與 Mg 去除率皆有 95 % 以上；而 EDI 電透析部分，主要在移除水中陰陽離子及無機性污染物等，對於有機物質的去效果亦有些許的影響。

整個實驗結果依水質狀況顯示，經流程 E (原水→混凝→砂濾→RO 逆滲透→EDI 電透析)處理後的水質將比流程 C (原水→混凝→砂濾→UF 薄膜→臭氧)來得好，因此，視再利用水質的需要，若需較良好水質時，建議以流程 E 方式進行操作處理。

表 4-4 原水濃度至不同流程之污染總去除率

項目 \ 流程	原水	A	B	C	D	E
濁度 (NTU)	17.63±0.49	78	95	95	99	99
導電度 (ms/cm)	2.84±0.03	11	20	15	89	94
COD (mg/L)	147.15±4.43	32	58	90	87	95
TOC (mg/L)	51.07±0.35	32	43	87	100	100
凱氏氮 (mg/L)	7.53±0.04	92	90	94	96	95
氨氮 (mg/L)	0.30±0.01	50	40	33	73	66
總鹼度 (mgCaCO ₃ /L)	251.96±3.63	24	27	37	86	90
Cl ⁻ (mg/L)	91.35±2.15	-46	-46	-42	68	100
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1061.6±4.00	-1	4	12	98	100
Ca (mg/L)	195.47±1.58	5	16	12	95	99
Mg (mg/L)	209.69±4.01	2	8	10	97	99
Na (mg/L)	3.81±0.05	12	18	16	-154	89
Fe (µg/L)	60.5±4.52	43	43	32	-30	27
Pb (µg/L)	39.5±1.22	20	75	80	-29	47
Cr (µg/L)	30±0.03	23	63	63	-27	90
Zn (µg/L)	88±2.33	6	16	33	-57	85
Cu (µg/L)	35.5±0.36	10	55	69	-69	15

註:A 為原水 混凝 砂濾 ; B 為原水 混凝 砂濾 UF 薄膜 ;
 C 為原水 混凝 砂濾 UF 薄膜 臭氧 ;
 D 為原水 混凝 砂濾 RO 逆滲透 ;
 E 為原水 混凝 砂濾 RO 逆滲透 EDI 電透析

負值表示污染物增加百分比

4-6-2 回收水再利用方向之探討

為利於實驗結果的比較，將實驗流程歸納成以下幾種流程，分別為二級放流水經混凝後再經砂濾，簡稱 A 流程；二級放流水經混凝與砂濾後再經 UF 薄膜，簡稱 B 流程；二級放流水經混凝與砂濾後再經 UF 薄膜最後經臭氧氧化，簡稱 C 流程；二級放流水經混凝與砂濾後再經 RO 逆滲透，簡稱 D 流程；二級放流水經混凝與砂濾後再經 RO 逆滲透最後經 EDI 電透析，簡稱 E 流程。

正隆紙廠二級放流廢水經幾類不同流程的處理，其處理後之再生水可以針對其水質特性而確認後續再利用的方向。就再利用方向而言，以工廠內部製程再利用對於工廠本身的經濟效益最大。一般而言，造紙工業的密閉式白水系統內，因其溶解的碳水化合物與營養鹽含量的增多，利於細菌的繁殖，細菌容易滋生在漿料與白水流動慢的地方及漿槽內的死角，因而使漿料腐化及產生臭味，若將經 C 流程處理後之再生水回收至白水中，不僅能以 UF 薄膜處理去除水中懸浮固體與大分子有機物，預防白水循環管線阻塞，亦能利用臭氧降解水中有機物，並可兼具消毒之效果，防止細菌繁殖而導致漿料腐化及臭味產生。另外，若將二級放流水經 D 流程時，此時水中 COD、總鹼度及無機鹽類濃度皆低，即可作為紙廠製程中之冷卻用水。

除了紙廠製程內再利用外，再生水水質亦可符合國內外再利用的水質標準。如表 4-5 中顯示，經 C、D 與 E 流程處理後之都市與再生水水質符合美國加州對各種水再利用之水質需求之標準。就本研究之基本水質分析項目而言，由表 4-6 及表 4-7 可看出正隆紙廠二級放流水可直接用於廁所沖洗用水；若再經混凝及砂濾裝置(A 流程)處理過後的水可用於灑水用水及限制性景觀用水；若紙廠二級放流廢水處理至 UF 薄膜(B 流程)，其處理後之再生水水質除了 SO_4^{2-} 值過高外，其餘項目皆可符合國內的冷卻用水水質標準；若紙廠二級放流水處理至 UF-臭氧(C 流程)其處理後之再生水水質能應用於非限制性景觀用水且能符合國內的鍋爐用水水質標準，但與國內的污水注入

地下水體標準及灌溉用水水質標準相互比較下發現,在污水注入地下水體標準方面,除了 SO_4^{2-} 值無法符合標準以外,其餘項目皆可符合其標準;而於灌溉用水水質標準方面,儘管其餘水質項目皆符合其標準,但其導電度與 SO_4^{2-} 值仍無法符合標準。放流水處理至 RO 逆滲透(D 流程)時,其處理後之再生水即可再利用於灌溉用水並能符合國內冷卻用水水質標準,而其處理後之再生水水質除了 Pb 值外,其餘項目皆可符合飲用水水源水質標準及自來水水質標準;另外,放流水處理至 RO-EDI(E 流程)時,其處理後之再生水或許可符合飲用水水源水質標準及自來水水質標準,可考慮將其取代自來水成為工業製程的水源或是非飲用性的自來水水源。

表 4-8 為台中市實際地下水與自來水之水質狀況,若將放流水處理至 RO 逆滲透(D 流程)時,其處理後之再生水水質除了 Cl^- 及 Na 外,其餘項目皆優於台中市地下水的實際測值;另外,放流水處理至 RO-EDI(E 流程)時,其處理後之再生水水質皆優於台中市自來水的實際測值。

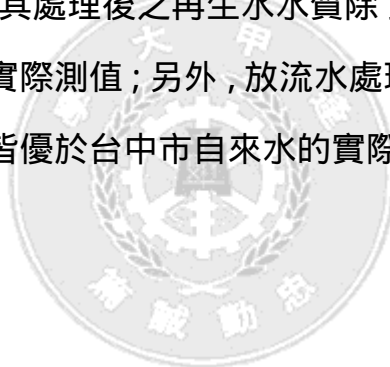


表 4-5 C、D 與 E 流程可再利用之方向

處理目標 再利用種類		COD (mg/L)	氨氮 (mg/L)	濁度 (NTU)	pH 值
C 流 程		14.83	0.02	0.81	80
D 流 程		18.5	0.08	0.24	40
E 流 程		7.47	0.10	0.13	
美國 加州 對各 種再 利用 之水 質需 求	排入河川	<50/75	-	2	6.0-9.0
	食物作物	<50/75	-	-	6.0-9.0
	牧草	<50/75	-	-	-
	高爾夫場、景觀灌溉	<50/75	-	-	-
	公園、遊樂園及校園	<50/75	-	-	-
	工業用途	-	-	-	6.0-9.0
	遊憩用途	<50/75	-	-	6.0-9.0
	地下水補注	-	-	-	6.0-9.0

表 4-6 再生水水質與國內各項水質標準之比較

分析項目	流 程			廁所沖	灑水	景觀	鍋爐用水	冷卻用水
	原水	A 流程	B 流程	洗用水 (建議)	用水 (建議)	用水 (建議)	水質標準	水質標準
濁度 (NTU)	17.63	3.48	0.81	-	10	5	-	-
pH	7.80	8.20	8.38	6-8.5	6-8.5	6-8.5	-	3.5-9.1
COD (mg/L)	147.15	99.35	62.29	-	-	-	100	100
總鹼度 (mgCaCO ₃ /L)	251.96	190.8	185	-	-	-	500	500
Cl ⁻ (mg/L)	91.35	133.8	133.7	-	-	-	19000	500
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1061.6	1067	1015	-	-	-	1400	680
Ca (mg/L)	195.47	185.9	163.8	-	-	-		500
Fe (μg/L)	160.5	91.5	92	-	-	-	80000	80000

表 4-7 再生水水質與國內各項水質標準之比較(續)

流 程	污水注入				灌溉用水	飲用水	自來水
	C 流程	D 流程	E 流程	地下水體	水質標準	水源水質	水質標準
分析項目				標準		標準	
濁度 (NTU)	0.81	0.24	0.13	-	-	4	4
導電度 (ms/cm)	2.41	0.31	0.18	-	0.75	-	-
pH	8.49	6.77	6.16	6.5-8.5	6-9	-	6-8.5
COD (mg/L)	14.83	18.5	7.47	-	-	25	-
TOC (mg/L)	6.6	N.D.	N.D.	-	-	4	-
氨氮 (mg/L)	0.02	0.08	0.10	0.1	-	0.1	0.5
Cl ⁻ (mg/L)	130	28.96	N.D.	250	175	250	250
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	930	18	N.D.	250	200	250	250
NO ₂ ⁻ (mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	不得檢出	-	0.1	0.1
NO ₃ ⁻ (mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	10	10
Fe (μg/L)	109	208	116	300	-	300	300
Pb (μg/L)	8	51	21	50	100	50	50
Cr (μg/L)	11	38	3	50	100	50	50
Zn (μg/L)	59	138	13	5000	2000	5000	5000
Cu (μg/L)	11	60	30	1000	200	1000	1000
鈉 吸 收 比 (SAR)	0.34	3.32	1.15	-	6	-	-

表 4-8 D 流程、E 流程與自來水、地下水之比較

流程 分析項目	D 流程	E 流程	地下水	自來水
濁度 (NTU)	0.24±0.09	0.13±0.02	2.42±0.03	0.16±0.03
導電度(ms/cm)	0.31±0.01	0.18±0.01	0.34±0.02	0.40±0.01
pH	6.77±0.02	6.16±0.03	7.72±0.02	8.01±0.02
COD (mg/L)	18.5±1.2	7.47±1.29	83.6±1.29	23.2±6.04
TOC (mg/L)	N.D.	N.D.	40.8±1.11	N.D.
氨氮 (mg/L)	0.08±0.01	0.10±0.01	0.08±0.01	0.07±0.01
總鹼度 (mgCaCO ₃ /L)	34.17±1.71	24.7±3.82	59.2±3.82	69.5±1.91
Cl ⁻ (mg/L)	28.96±0.74	N.D.	4.41±0.08	78.9±0.76
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	18±0.51	N.D.	22.2±0.18	6.89±0.13
Ca (mg/L)	7.33±0.19	0.31±0.01	41.9±1.96	46.6±1.38
Mg (mg/L)	4.71±0.11	0.07±0.00	13.1±0.04	13.1±0.04
Na (mg/L)	9.68±0.05	0.42±0.02	8.48±0.01	10.0±0.02
Fe (µg/L)	208±1.99	116±1.20	820±0.23	334±0.15
Pb (µg/L)	51±0.62	21±0.51	60±0.06	46±0.09
Cr (µg/L)	38±0.25	3±0.00	40±0.03	51±1.05
Zn (µg/L)	138±2.85	13±0.02	4±0.01	104±0.24
Cu (µg/L)	60±0.62	30±0.09	540±4.73	40±1.29

第五章 結論與建議

5-1 結論

1. 正隆紙廠之二級放流水以混凝及砂濾前處理後續以 1 k UF 薄膜過濾，薄膜之流通量會隨著時間增加而減少，當操作 120 小時即達 1k UF 薄膜之操作極限，薄膜阻塞之膠體層主要是以 Ca 元素居多。
2. 當臭氧劑量達 550 mg/L 時，對於該紙廠以混凝及砂濾前處理後續以 UF 薄膜處理之濾液可去除 70 % 的 TOC。
3. 以 CSM RO 逆滲透薄膜處理已經過混凝、砂濾前處理之紙廠二級放流廢水，隨著壓力的增大，濾液之流量與污染物之去除成效亦隨之上升，當操作壓力控制在 90 psi 對於水中之污染物有明顯的去除效果，而薄膜在操作 30 小時後已達系統之操作極限。
4. 使用 EDI 電透析設備處理已經過混凝、砂濾及 RO 程序之紙廠二級放流廢水，當電流由 4 A 增加到 12 A 時，水中污染物之去除效果亦隨之增加，但由 12 A 增至 24 A 其處理效果並沒有明顯增加，且當操作壓力超過 18 psi 時導電度以無任何去除效果。因此經過不同電流及操作壓力之測試後，發現 EDI 在 12 A 及 18 psi 操作條件下之處理效果為最佳，可去除水中大部分有機及無機物質和金屬離子。

5.以下就再生水之實際應用方面做個歸納：

流 程	應 用
原水	廁所沖洗用水
原-混-砂	灑水用水、限制性景觀用水
原-混-砂-UF 薄膜-O ₃	非限制性景觀用水、鍋爐用水
原-混-砂-RO	灌溉用水、冷卻用水
原-混-砂-RO-EDI	符合飲用水水源水質標準、 符合自來水水質標準

5-2 建議

1. 在 RO 實驗中，由於進流水之 SDI 值過高且未進行反沖洗之步驟，導致薄膜快速積垢，故建議進流水在導入 RO 程序時能增加前處理裝置，且於操作中進行適當之反沖洗，以延長薄膜之操作壽命。
2. 本實驗中，僅以相同材質不同型號之 RO 薄膜進行二級放流廢水之探討，未能比較兩種不同材質 RO 薄膜的流通量和積垢組織、結構與方式，建議未來可增加其它市售材質之 RO 薄膜進行比較。
3. 建議就再生水特性進行生物之致突變性、致癌性研究及健康風險評估，以了解當再生水利用於人類接觸或實際應用於灌溉或甚至作為自來水水源時，對人體可能產生之負面影響。
4. 本研究並未針對再生處理流程進行經濟效益之評估，因此，建議未來再增加經濟成本之評估與比較。

參 考 文 獻

- Adin, A., Soffer, Y., Ben, A.R., (1998), Effluent pretreatment by iron coagulation applying various dose-pH combinations for optimum particle separation, *Water Science Technology*, Vol.38, No.6, pp.27-34.
- Asano, T., Levine, A.D., (1996), Wastewater reclamation , recycling and reuse : past , present , and future, *Water Science Technology*, Vol.33, No.10-11, pp.1-14.
- Ademoroti, C.M.A., (1980), The effect of pH on the coagulation and purification of wastewater. *Journal Effluent Water Treatment*, November, pp.541-549.
- Al Malack, M.H., Anderson, G.K., (1997), Use of crossflow microfiltration in wastewater treatment. *Journal Water Resources*, Vol.31, No.12, pp. 3064-3072.
- Abdessemed, D., Nezzal, G., Aim, R.B., (1999), Treatment of wastewater by ultrafiltration . *Desalination* , Vol.126, pp.1-5.
- Abdessemed, D., Nezzal, G., (2002), Treatment primary effluent by coagulation-adsorption-ultrafiltration for reuse. *Desalination*, Vol.152, pp.367-373.
- Bes-pia, A., Mendoza-Roca, J.A., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, A., Iborra-Clar, M.I., (2002), Reuse of wastewater of the textile industry after its treatment with a combination of physico-chemical treatment and membrane technologies. *Desalination*, Vol.149, pp.169-174.
- Bouwer, H., (1991), Role of groundwater recharge in treatment and storage wastewater for reuse. *Water Science Technology*, Vol.24, No.9, pp.295-302.
- Bodalo-Santoyo, A., Gomez-Carrasco, J.L., Gomez-Gomez, E., Maximo-Martín, F., Hidalgo-Montesinos, A.M., (2003), Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater. *Desalination*, Vol.155, pp.101-108.
- Crook, J., Surampalli, R.Y., (1996), Water reclamation and reuse criteria in the U.S., *Water Science Technology*, Vol.33, No.10-11, pp.451-462.
- California Administrative Code, Title 22, Division 4, (1978), Wastewater reclamation criteria. State of California Department of Health Services.
- Florida Department of Environmental Protection, (1993), Domestic wastewater facilities. Chapter 62-600. Florida Administrative Code.

- Florida Department of Environmental Protection, Tallahassee, Florida.
Florida Department of Environmental Protection, (1996), Reuse of reclaimed water and land application. Chapter 62-610. Florida Administrative Code. Florida Department of Environmental Protection, Tallahassee, Florida.
- Wang, J., Wang, S., Jin, M., (2000), A study of the electrodeionization process high-purity water production with a RO/EDI system. *Desalination*, Vol.132, pp.349-352.
- Tan, L., Amy, G.L., (1991), Comparing ozonation and membrane. Separation color removal and disinfection by-product control. *Journal AWWA*, May.
- Mairal, A.P., Greenberg. A.R., Krantz, W.B., Bond, L.J., (1999), Real-time measurement of inorganic fouling of RO desalination membranes using ultrasonic time-domain reflectometry. *Journal of Membrane Science*, Vol.159, pp.185-196.
- Marcucci, M., Ciardelli. G., Matteucci, A., Ranieri, L., Russo, M., (2002), Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes. *Desalination*, Vol.149, pp.137-143.
- Mujeriego, R., Asano, T., (1999), The role of advanced treatment in wastewater reclamation and reuse. *Water Science Technology*, Vol. 40, No.4-5, pp.1-9.
- Masson, M., Deans. G., (1996), Membrane filtration and reverse osmosis purification of sewage : secondary for re-use at eraring power station. *Desalination*, Vol.106, pp.11-15.
- Qin, J. J., Oo, M.H., Wai, M.N., Ang, C.M., Wang, F.S., Lee, H., (2003), A dual membrane UF/RO process for reclamation of spent rinses from a nickel-plating operation—a case study. *Water Research*, Vol.37, pp.3269-3278.
- Roorda, J.H., Graaf, J.H.J.M., (2001), New parameter for monitoring fouling during ultrafiltration of WWTP effluent. *Water Science and Technology*, Vol.43, No.10, pp.241-248.
- Sablani, S. S., Goosen, M. F. A., Al-Belushi, R., Wilf, M., (2001), Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination*, Vol.141, pp. 269-289.

- Staehelin, J., Hoigne, J., (1985), Decomposition of ozone in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitor of radical chain reactions. *Environment Science Technology*, Vol. 19, pp.1206-1213.
- Verbeek, H.M., Furst, L., Neumesiter, H., (1998), Digital simulation of an electrodeionization process. *Computers Chem Engng*, Vol.22, pp. s913-s916.
- World Health Organization, (1973), Reuse of effluents : methods of the wastewater treatment and health safeguards. Report of a WHO Meeting of Expert, Technical Report Series No.17, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- World Health Organization, (1989), Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture. Report of a WHO Scientific Group, Technical Report Series 778, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Yuasa, A., (1998), Drinking water production by coagulation – microfiltration and adsorption – ultratiltration. *Water Science Technology*, Vol.37, No.10, pp.135-146.
- 方進忠, (1998), 薄膜技術於水處理之應用, 技術與訓練, 第 23 捲, 第 6 期, 第 18-33 頁。
- 林正新、王東垣, (2002), 讓產業生命泉源生生不息, 廢水回收處理系統在彩色濾光片廠之應用, 節約用水季刊, 第 26 期, 第 20-25 頁。
- 林正芳, (2000), 薄膜程序於水處理的應用, 土木水利, 第 26 卷, 第 4 期, 第 27-36 頁。
- 李坤諤, (2001), 利用臭氧及催化程序處理 2,4-二硝基甲苯, 國立台灣大學環境工程所碩士論文。
- 茹至剛, (1995), 廢水防治工程, 科技圖書股份有限公司。
- 鄭建南、陳見財, (2001), 製造業放流水回收再利用案例探討, 土木水利, 第 4 卷, 第 2 期, 第 113-120 頁。

財團法人台灣產業服務基金會, (2000), 環境管理系統建制指引 – 造紙業, 經濟部工業局發行。

洪仁陽等譯, (2002), 水回收再利用(上)(下), 鼎文書局股份有限公司。

陳仁仲、溫子文, (2001), 日本豪士登堡(Huis Ten Bosch)水再生利用介紹, 節約用水季刊, 第 21 期, 第 30-37 頁。

財團法人中國技術服務社工業污染防治技術服務團, (1993), 造紙業水污染防治技術, 經濟部工業局發行。

財團法人中國技術服務社工業污染防治技術服務團, (1996), 工業污染防治實例彙集, 經濟部工業局發行。

財團法人中國技術服務社工業污染防治技術服務團, (1988), 工業廢水逆滲透處理, 經濟部工業局發行。

蔡騰龍, (1984), 聚電解質與淨水處理, 正文書局有限公司。

劉馨遠等譯, (1995), 水處理工程理論與應用(下), 科技圖書股份有限公司。

劉茱娥, (1998), 逆滲透膜分離技術, 化學工業出版社。

盧文章、鄒易達譯, (2002), 地中海盆地國家廢水回收再利用實施現況(下), 用水回收開源良方, 節約用水季刊第 18 期。

盧文章、楊子岳, (2002), 石化廢水回收再生節流減廢效益兼具含生物難分解有機物放流水再生規劃 – 以石化產業放流水為例, 節約用水季刊第 29 期, 第 32-40 頁。

蘇娟儀, (2002), 節水創意改變台灣電鍍產業命運契機 – 技特公司節水經驗分享, 節約用水季刊第 28 期, 第 5-9 頁。