

國 立 中 央 大 學

環 境 工 程 研 究 所
碩士論文

超濾與逆滲透薄膜程序處理及回收工業廢水之研究

研 究 生：林 何 印

指 導 教 授：曾 迪 華 博 士

中華民國 九十四 年 六 月



國立中央大學圖書館 碩博士論文電子檔授權書

(93年5月最新修正版)

本授權書所授權之論文全文電子檔，為本人於國立中央大學，撰寫之碩/博士學位論文。(以下請擇一勾選)

()同意 (立即開放)

()同意 (一年後開放)，原因是：_____

()同意 (二年後開放)，原因是：_____

()不同意，原因是：_____

以非專屬、無償授權國立中央大學圖書館與國家圖書館，基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，於回饋社會與學術研究之目的，得不限地域、時間與次數，以紙本、微縮、光碟及其它各種方法將上列論文收錄、重製、公開陳列、與發行，或再授權他人以各種方法重製與利用，並得將數位化之上列論文與論文電子檔以上載網路方式，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印。

研究生簽名: 林何印

論文名稱: 超濾與逆滲透薄膜程序處理及回收工業廢水之研究

指導教授姓名: 曾迪華

系所 : 環工 所 博士 碩士班

學號: 92326004

日期: 民國94年7月12日

備註:

1. 本授權書請填寫並親筆簽名後，裝訂於各紙本論文封面後之次頁（全文電子檔內之授權書簽名，可用電腦打字代替）。
2. 請加印一份單張之授權書，填寫並親筆簽名後，於辦理離校時交圖書館（以統一代轉寄給國家圖書館）。
3. 讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印上列論文，應依著作權法相關規定辦理。

摘要

本研究選擇用水量較大之產業，包含工業區二級(KI2)/三級處理水(KI3)、化學機械研磨廢水(CMP)與染整廠放流水(TEX)，以超濾(UF)與逆滲透(RO)薄膜程序加以處理，探討水質特性與薄膜特性對兩種薄膜處理效率影響，並評估 UF/RO 程序回收廢水之可行性。

研究結果顯示，UF 過濾四種水樣之滲透液通量探討中，由 Hermia 模式模擬之阻塞機制以標準阻塞與濾餅過濾兩種為主，其中微粒之粒徑與界達電位為影響滲透液通量的主要因子。水樣經過 UF 處理後 SDI 值有明顯的下降，KI2、KI3、CMP 與 TEX 分別降至 6.3、6.0、6.0 與 3.3，此對 RO 膜操作仍可能有很高的阻塞趨勢，但經過 UF 前處理確實可維持較佳的 RO 滲透液通量，顯示 UF 前處理仍有其必要性。此外，本研究亦以原子力顯微鏡(AFM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、膠體滲透層析儀(GPC)、界達電位與膜面接觸角等膜面特性與各項水質分析，推測 UF 與 RO 去除污染物之機制，UF 去除懸浮微粒的機制應包含篩除與靜電排斥力，而 RO 對於微粒也以篩除機制加以去除；UF 與 RO 對於有機物質的去除，皆包含有篩除機制、靜電排斥力與疏水性交互作用，而 RO 膜之膜孔甚小於 UF 薄膜，膜面亦帶有負電性，且其疏水性高於 UF 薄膜，所以可將有機物大量的去除；在無機鹽類方面，UF 對於導電度的去除效果，應該由膜面所帶電性造成，至於 RO 方面，由於其屬於表面緻密薄膜，對於水中無機鹽類去除應該以溶解擴散機制為主。

另一方面，經 UF/RO 程序處理後，KI2 與 KI3 之滲透液濁度、色度及導電度去除率，分別為 99 %、95 % 及 96 % 以上，處理水可用於冷卻水與低壓鍋爐用水；CMP 滲透液的濁度去除率可達 99 % 以上，處理水可作為超純水製水機的飼水；TEX 之滲透液色度與導電度去除率，分別為 96 % 與 95 % 以上，處理水符合自來水與紡織業用水標準，僅 pH 值有略高之現象。此外，於回用時需考量是否會有微生物與管線腐蝕問題。最後本研究分析不同水樣之造水成本，KI2、KI3、CMP 與 TEX 分別為 31.1、27.7、13.1 與 27.4 元/噸，以工業取水現狀而言，造水成本偏高，但若基於零排放的目標與用水合理化的考量下，未來徵收水污費、調整水價及以法規規範各產業之水回收再利用率後，則 UF/RO 程序回收廢水將具有潛在優勢與可行性。

關鍵字：薄膜程序、超濾、逆滲透、薄膜阻塞模式、水回收

Abstract

The purpose of this research is to evaluate the performance relationship between wastewater chemistry and membrane properties using UF and RO membrane process to treat four types of heavily water-consuming industrial wastewaters, containing Industrial Park Secondary discharge/ Tertiary effluent (KI2/KI3), chemical mechanical polishing wastewater (CMP) and textile effluent (TEX). Simultaneously, the feasibility of water reuse treated by UF/RO membrane process was also accessed.

The result shows that the major blocking mechanism of UF membrane process simulating by Hermia model is standard blocking and cake filtration. The variation of permeate flux was effected by the particle size and zeta potential of suspended colloid materials. Although the SDI value of permeate from four types of industrial wastewater treated by UF process was significantly decreased to 6.3, 6.0, 6.0 and 3.3, respectively, it also had a high fouling potential for the feed water into RO process. On the other hand, the UF pretreatment process was also needed to increase the optimum RO permeate flux. In addition, this research utilized the innovative analytical technologies, such as AFM, SEM, contact angle, zeta potential of membrane properties, and the analysis of wastewater chemistry to elucidate the pollutant removal mechanism of UF and RO membrane process. For the rejection of suspended colloid materials, the size exclusion and electrostatic repulsion for UF process and the size exclusion for RO process are the major mechanism. For the rejection of organic substance, the size exclusion, electrostatic repulsion and hydrophobic interaction are the major mechanism for UF and RO process. Moreover, there are a lot of tinier membrane pore and higher hydrophobic on RO membrane surface resulting in the removal of organic substance on RO process was more than UF process. As far as the rejection of salt, the electrostatic repulsion for UF process and the solution and diffusion within nonporous denser membrane for RO process are the major mechanism.

On the other hand, the water quality of the reuse of permeate for four types of industrial wastewater treated by UF/RO process was also evaluated. The turbidity, color and conductivity removal efficiencies of KI2 and KI3 permeate are more than 99%, 95%, and 96%, respectively, this permeate can utilize to the reuse of cooling water and low-pressure boiler make-up water. For CMP permeate, the removal efficiency of turbidity is more than 99% and the permeate can reuse to the feed of pure water machine. For TEX permeate, the removal efficiency of color and conductivity are more than 96% and 95%, respectively, and the permeate can reuse to textile process water and tap water. In order to find the potential of application and feasibility of UF/RO process, this investigation try to analysis the treatment cost of four types of industrial wastewaters. The cost for KI2, KI3, CMP and TEX are 31.1, 27.7, 13.1 and 27.4 NT/ton, respectively.

Keywords: membrane process, ultrafiltration, reverse osmosis, membrane blocking model, water reuse

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	III
圖目錄.....	VI
表目錄.....	X
第一章 前言	01
1.1 研究緣起.....	01
1.2 研究目的.....	02
第二章 文獻回顧.....	03
2.1 工業廢水處理技術與回收再利用目標水質.....	03
2.1.1 工業廢水處理及回收再利用潛勢.....	03
2.1.2 工業用水分類與回收再利用目標水質.....	05
2.1.3 薄膜程序處理及回收工業廢水.....	09
2.2 薄膜程序.....	18
2.2.1 薄膜種類與形式.....	18
2.2.2 薄膜原理與機制.....	21
2.2.3 薄膜模式.....	23
2.2.4 影響薄膜操作效率因子.....	28
2.2.5 薄膜程序應用限制與改善方式.....	31
第三章 實驗材料及研究方法.....	35

3.1 實驗材料.....	35
3.2 實驗藥品.....	39
3.3 實驗儀器與設備.....	40
3.4 實驗項目與步驟.....	42
3.5 分析項目及方法.....	45
第四章 結果與討論.....	52
4.1 廢水水質調查分析.....	52
4.1.1 廢水水質特性.....	52
4.1.2 廢水回收再用評析規劃.....	58
4.2 薄膜特性.....	63
4.3 UF 薄膜程序處理工業廢水之探討.....	69
4.3.1 飼水水質對於 UF 滲透液通量之影響.....	69
4.3.2 由模式模擬探討飼水水質對滲透液通量之影響.....	71
4.3.3 飼水水質對於 UF 滲透液水質之影響.....	93
4.3.4 清水回收率對於 UF 滲透液水質之影響.....	97
4.4 RO 薄膜程序處理工業廢水之探討.....	101
4.4.1 飼水水質對 RO 滲透液通量之影響.....	101
4.4.2 飼水水質對 RO 滲透液水質之影響.....	106
4.4.3 清水回收率對於 RO 滲透液水質之影響.....	115
4.5 UF 與 RO 薄膜程序過濾廢水機制與滲透液水質之關係.....	118
4.6 UF/RO 薄膜程序回收工業廢水之整體評估.....	121
第五章 結論與建議.....	129
5.1 結論.....	129
5.2 建議.....	131

參考文獻.....	133
附錄一 Hermia 模式模擬 UF 過濾結果.....	附 01
附錄二 UF 薄膜 SEM 觀測結果.....	附 05
附錄三 美國半導體工業用水標準.....	附 09

圖 目 錄

圖 2-1 薄膜孔徑與物質粒徑比較.....	19
圖 2-2 薄膜過濾方式.....	20
圖 2-3 分子穿過薄膜之機制.....	23
圖 2-4 薄膜阻塞機制.....	26
圖 2-5 NF 與 RO 薄膜特性於不同溶質特性下之有機污染物去除效果	32
圖 2-6 典型之滲透液通量隨時間變化圖.....	33
圖 3-1 研究架構圖.....	36
圖 3-2 平板式過濾設備流程示意圖.....	41
圖 3-3 SDI 設備示意圖.....	41
圖 3-4 膜電性量測設備示意圖.....	51
圖 4-1 KI2 之粒徑分析(a)強度粒徑分佈(b)數目粒徑分佈.....	56
圖 4-2 KI3 之粒徑分析(a)強度粒徑分佈(b)數目粒徑分佈.....	57
圖 4-3 CMP 之粒徑分析(a)強度粒徑分佈(b)數目粒徑分佈.....	59
圖 4-4 TEX 之粒徑分析(a)強度粒徑分佈(b)數目粒徑分佈.....	60
圖 4-5 氣液固三相之力平衡示意圖.....	64
圖 4-6 未使用過之 UF 50K 薄膜正面 SEM 觀測結果.....	65
圖 4-7 未使用過之 RO 薄膜正面 SEM 觀測結果.....	66
圖 4-8 未使用之 UF 50K 薄膜 AFM 觀測結果.....	66
圖 4-9 未使用之 UF 30K 薄膜 AFM 觀測結果.....	67
圖 4-10 未使用之 RO 薄膜 AFM 觀測結果.....	68
圖 4-11 (a)UF 50K(b)UF 30K 薄膜處理不同廢水之滲透液通量隨時間 變化.....	70

圖 4-12 UF 50K 過濾(a)KI2 (b)KI3 (c)CMP (d)TEX 之 $\ln\left(\frac{J - J_\infty}{J_0 - J_\infty}\right)$ 對操作時間的關係.....	72
圖 4-13 Relaxation 模式模擬 UF 50K 過濾 (a) KI2 (b) KI3 (c) CMP (d) TEX 之結果.....	75
圖 4-14 Relaxation 模式模擬 UF 30K 過濾 (a) KI2 (b) KI3 (c) CMP (d)TEX 之結果.....	76
圖 4-15 UF 飼水之粒徑分析(a)強度粒徑分佈(b)數目粒徑分佈.....	77
圖 4-16 UF 50K 過濾 KI2 之 Hermia 模式模擬結果.....	78
圖 4-17 UF 50K 過濾(a)KI2 (b)KI3 (c)CMP (d)TEX 之 $(J_{(t)}^{-0.5} - J_0^{-0.5})$ 對操作時間的關係.....	79
圖 4-18 標準阻塞模式與濾餅過濾模式模擬 UF 50K 過濾 (a) KI2 (b)KI3 (c)CMP (d)TEX 之結果.....	80
圖 4-19 標準阻塞模式與濾餅過濾模式模擬 UF 30K 過濾 (a) KI2 (b)KI3 (c)CMP (d)TEX 之結果.....	81
圖 4-20 未使用過之 UF 50K 薄膜剖面 SEM 觀測結果 (a) 1000X (b) 4000X.....	83
圖 4-21 過濾 KI2 後之 UF 50K 薄膜剖面 SEM 觀測結果 (a) 1000X (b)4000X.....	84
圖 4-22 過濾 KI2 並將濾餅沖洗去除後之 UF 50K 薄膜正面 SEM 觀測結果.....	85
圖 4-23 過濾 CMP 後之 UF 50K 薄膜剖面 SEM 觀測結果 (a) 1000X (b)4000X.....	86
圖 4-24 UF 50K 過濾 KI2 後膜面濾餅之 SEM 觀測結果 (a) 10000X (b)50000X.....	88
圖 4-25 UF 50K 過濾 KI3 後膜面濾餅之 SEM 觀測結果 (a) 10000X	

(b)50000X.....	89
圖 4-26 UF 50K 過濾 CMP 後膜面濾餅之 SEM 觀測結果 (a) 10000X (b)50000X.....	90
圖 4-27 UF 50K 過濾 TEX 後膜面濾餅之 SEM 觀測結果 (a) 10000X (b)50000X.....	91
圖 4-28 UF 50K 過濾 CMP 於不同清水回收率之水質(a) pH (b)導電 度 (c)濁度 (d) TOC.....	99
圖 4-29 (a)KI2(b)KI3(c)CMP(d)TEX 於 UF/RO 不同處理階段之分子 量分佈.....	100
圖 4-30 KI2 經不同前處理之 RO 滲透液通量隨時間變化.....	102
圖 4-31 KI3 經不同前處理之 RO 滲透液通量隨時間變化.....	103
圖 4-32 CMP 經不同前處理之 RO 滲透液通量隨時間變化.....	104
圖 4-33 TEX 經不同前處理之 RO 滲透液通量隨時間變化.....	105
圖 4-34 使用過之 RO 膜面 SEM 觀測結果(KI3 → 1 μm+RO)...	107
圖 4-35 使用過之 RO 膜面 SEM 觀測結果(KI3 → 1 μm+UF 50K +RO).....	107
圖 4-36 使用過之 RO 膜面 SEM 觀測結果(KI3 → 1 μm+UF 30K +RO).....	108
圖 4-37 使用過之 RO 膜面 AFM 觀測結果(KI3 → 1 μm+RO; roughness 44.40 nm).....	108
圖 4-38 使用過之 RO 膜面 AFM 觀測結果(KI3 → 1 μm+UF 30K +RO; roughness 54.04 nm).....	109
圖 4-39 使用過之 RO 膜面 AFM 觀測結果(KI3 → 1 μm+UF 50K +RO; roughness 55.03 nm).....	109
圖 4-40 CMP 經 UF 50 K 處理後於不同清水回收率之 RO 滲透液水質 (a) pH (b)導電度 (c)濁度 (d) TOC.....	116

圖 4-41 UF 與 RO 過濾 CMP 廢水之機制與滲透液水質之關係.....	120
圖 4-42 UF/RO 程序處理 KI2 與 KI3 之各階段滲透液水質.....	123
圖 4-43 UF/RO 程序處理 CMP 之各階段滲透液水質	124
圖 4-44 UF/RO 程序處理 TEX 之各階段滲透液水質	125

表目錄

表 2-1 國內工業區廢水處理廠放流水水質與水量.....	05
表 2-2 各業別水源用途需求比例.....	07
表 2-3 廢水再利用用途及水質要求.....	08
表 2-4 美國鍋爐用水與冷卻用水水質標準.....	10
表 2-5 美國工業用水水質標準.....	11
表 2-6 薄膜程序處理食品業廢水之相關研究.....	13
表 2-7 薄膜程序處理皮革業廢水之相關研究.....	13
表 2-8 薄膜程序處理染整業廢水之相關研究.....	14
表 2-9 薄膜程序處理電子電鍍業廢水之相關研究.....	16
表 2-10 薄膜程序處理其他種類廢水之相關研究.....	17
表 2-11 不同有機薄膜材質比較.....	20
表 2-12 Hermia 模式之常數定義.....	26
表 2-13 影響薄膜程序操作效率因子.....	29
表 3-1 廢水源代號及說明.....	37
表 3-2 UF 30K 薄膜基本資料.....	38
表 3-3 UF 50K 薄膜基本資料.....	38
表 3-4 RO 薄膜基本資料.....	39
表 3-5 水樣分析項目與方法彙整.....	45
表 3-6 薄膜分析項目與方法彙整.....	46
表 4-1 不同廢水水質特性.....	53
表 4-2 廢水水質與用水標準.....	62
表 4-3 薄膜界達電位與 pH 之關係.....	63
表 4-4 膜面接觸角量測結果.....	64

表 4-5 Relaxation 模式之 t_0 及模式模擬的相關係數.....	74
表 4-6 Hermia 模式之常數 k 值及模式模擬的相關係數.....	82
表 4-7 阻力串聯模式計算之阻抗值.....	92
表 4-8 UF 薄膜處理 KI2 之滲透液水質.....	95
表 4-9 UF 薄膜處理 KI3 之滲透液水質.....	95
表 4-10 UF 薄膜處理 CMP 之滲透液水質.....	96
表 4-11 UF 薄膜處理 TEX 之滲透液水質.....	96
表 4-12 KI2 經不同前處理之 RO 滲透液水質.....	110
表 4-13 KI3 經不同前處理之 RO 滲透液水質.....	112
表 4-14 CMP 經不同前處理之 RO 滲透液水質.....	113
表 4-15 TEX 經不同前處理之 RO 滲透液水質.....	114
表 4-16 UF/RO 薄膜程序之造水成本.....	128

第一章 前言

1.1 研究緣起

隨著工業生產技術的進步，工業製程也隨之快速改良，廢水系統中的污染物特性也不斷地變化，傳統的廢水處理系統已無法滿足基本的放流水標準，為提高處理效率，通常需增加高級處理程序處理此類工業廢水，此外，為降低用水成本，回收工業廢水為未來必然之趨勢。然而，就傳統的廢水處理方法而言，處理特性日新月異的廢水成效不彰，使得處理成本增加，且處理水質並不穩定(鄭華安，2001)。而薄膜分離程序可去除之污染物種類涵蓋各種有機及無機物質，相較其他物化程序具有更多彈性，故在功能上可以作為傳統高級物化程序的替代程序，為現階段最具潛力的廢水回收再利用技術(Richard, 2004)。

許多研究結果顯示，藉由不同薄膜程序的組合處理廢水，可獲致良好水質之滲透液，並且可符合製程的用水標準，大幅地減低產業對於原水的需求，減輕日益增加的用水壓力。薄膜程序亦因濃縮液中的物質濃度提高，可回收廢液中的有用物質，例如含高濃度重金屬的廢液，可回收濃縮液中的金屬離子(Karakulski and Morawski, 2002)，而食品業可回收濃縮液中的蛋白質(Balannec *et al.*, 2002)。此外，文獻亦指出，從薄膜程序的滲透液或濃縮液中回收的物質，循環至產品製程再利用，在實廠長期的操作下，結果顯示對於產品的製程與品質，沒有不良的影響，且設置薄膜設備所需要的投資成本，在操作一段時間後，即可回收(Wong *et al.*, 2002; Marcucci *et al.*, 2001)。

然而，薄膜程序在應用上，無可避免地，都會有薄膜阻塞的問題發生，使處理效率下降與操作費用增加(Lee and Clark, 1998)。所以

薄膜程序必須依據實際進水之特性，操作條件與處理水質的要求，選擇適當的前處理方式，來防止或減緩薄膜阻塞。薄膜程序的前處理，包含混凝、吸附、砂濾與沉澱等傳統廢水處理方式(Marcucci *et al.*, 2001; Wong *et al.*, 2002; Abdessemed and Nezzal, 2002; Shon *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2002)。近來，亦有相當多的研究使用微濾(microfiltration, MF)與超濾(ultrafiltration, UF)，作為後續奈濾(nanofiltration, NF)或逆滲透(reverse osmosis, RO)薄膜程序的前處理，且已證實較傳統之處理方式有更穩定的效果(Durham *et al.*, 2001; Yalcin *et al.*, 1999; Qin *et al.*, 2003; Karakulski *et al.*, 2000)。因此，本研究以用水量較大產業之放流水或廢水為對象，選擇 UF 與逆滲透(reverse osmosis, RO)薄膜程序，探討水質特性與薄膜特性，對處理效率之影響，並評估 UF/RO 程序處理水回收再利用之可行性。

1.2 研究目的

薄膜程序處理及回收工業廢水，是一項相當具有潛力的技術，但薄膜程序會有阻塞的問題需要克服，而國內之相關研究並不完全，故本研究選擇包含工業區二級/三級處理水、化學機械研磨廢水與染整廠放流水，以 UF/RO 程序加以處理，探討水質特性、薄膜特性對處理效率影響，並評估 UF/RO 程序回收至不同水質用途之可行性。根據上述，主要的研究目的如下：

1. 調查分析不同來源廢水水質特性與回收再利用需求。
2. 探討飼水水質與薄膜特性對滲透液通量與水質之影響。
3. 探討 UF 與 RO 薄膜程序過濾廢水機制與滲透液水質之關係。
4. 評估 UF/RO 薄膜程序之滲透液用途與回收再利用廢水之可行性。

第二章 文獻回顧

2.1 工業廢水處理技術與回收再利用目標水質

隨著台灣工業化的腳步，對水資源的需求逐漸面臨重大挑戰，確保用水無缺將扮演至關重要的角色。在各種用水需求中，預估至民國 100 年，缺水量將達 160 萬噸/日，在民生用水供應優先的前提下，未來工業用水供應很有可能會產生問題，而工業廢水之回收再利用為可能之解決方案(台灣地區廢污水再利用潛勢整體評估, 2003)。另一方面，放流水標準等相關規範越趨嚴格，甚多工業廢水以傳統二級或物化處理方式往往不易符合放流水標準，在經濟性考量之下，增加三級處理雖可進一步降低微量污染物濃度以符合規範，但在處理廢水之外，若能同時配合考量廢水回收再利用，除可進一步緩和高成本的不利因素，更能朝向「零排放」的理想邁進。

2.1.1 工業廢水處理與回收再利用潛勢

工業廢水處理單元依其原理可分為物理、化學與生物三類，其中物理處理單元包括篩除、沉澱、調勻、混合、浮除與過濾等；而化學處理單元包含消毒、混凝、氧化還原與離子交換等。至於生物處理則是利用微生物分解廢水中的有機化合物，依微生物以自營或異營代謝方式的不同，可分好氧性、厭氧性與兼氧性等不同單元；且依微生物不同的生長方式，亦可分為懸浮生長式、附著生長式與組合式等(環境生物技術廢水處理小組，2002)。而國內工廠常見的廢水處理系統包括三類：

1. 化學混凝沉澱或加壓浮除法，主要目的為利用化學混凝劑，去除廢水中的懸浮固體物、油脂、重金屬、部分有機物，及提高排放水的透視度。
2. 生物處理，包括活性污泥、接觸曝氣、厭氧污泥床法，主要目的為利用微生物可分解有機物之特性，而去除有機物，降低水中的生物需氧量與化學需氧量。
3. 化學氧化處理，主要目的為利用氧化劑，包括次氯酸鈉、過氧化氫等，可氧化廢水中還原性有機物或無機物的特性，而去除廢水中的還原性污染物，提高排放水的透視度或改變廢水中污染物質的化學性質，而有助於後續生物處理功能的發揮。

台灣地區現有已開發完成的工業區共 93 處，而由政府負責管理或營運之污水處理廠，共計有 39 處，多在 60 及 70 年代開發，且大多屬於綜合型工業區，其污水廠設計主要以生物處理為二級處理，爾後為因應 82 或 87 年放流水標準，多再增設三級處理。然而，工業區廢水的水質成分複雜，可能含有生物毒性或抑制性物質，污水廠若未做好進廠管制，要求納管廠商做好製程控制或前處理，將造成生物處理效果不佳；且由於產品生產週期及狀況不一，使得水質、水量變異性極大，影響污水廠處理功能(鄭華安, 2001；台灣地區廢污水再利用潛勢整體評估, 2003)。

如將國內工業區分為北、中、南與東四區，廢水處理廠的放流水水質與水量可整理如表 2-1，其中放流水平均比值，為個別區域之放流水水質比上放流水標準的平均值，數值越小代表該區放流水水質越佳。整體而言，南部工業區的放流水水質較佳，且放流水水量亦具有

相當之規模，最具有回收潛力。中部與東部地區放流水水質良好，但水量規模小，回收潛力較低。北部地區放流水水質較差，然而其水量規模相當大，所以亦具有回收之潛力(台灣地區廢污水再利用潛勢整體評估，2003)。

表 2-1 國內工業區廢水處理廠放流水水質與水量(台灣地區廢污水再利用潛勢整體評估, 2003)

區域別	工業區數	工業區設計	工業區實際處	放流水平均
		水量(CMD)	理水量(CMD)	比值*
北區	12	352,750	214,402	0.56
中區	9	99,500	42,219	0.39
南區	17	331,780	179,381	0.33
東區	1	5,000	134	0.21

*放流水平均比值=放流水水質/放流水標準

2.1.2 工業用水分類與回收再利用目標水質

工業用水的種類可歸納為，間接冷卻用水、製程用水、鍋爐用水及生活用水等四大類(鄭華安, 2001)，個別用水之定義如後：

1. 間接冷卻用水(Indirect Cooling Water)

間接冷卻用水係指在工業生產中，為吸收或轉移生產設備多餘之熱量，維持正常溫度下工作所用之水。

2. 製程用水(Process Water)

此部分包括工業生產中，用以製造、加工產品及製造、加工過程

有關之用水。一般可再加以細分為：直接冷卻用水、原料用水、原料及產品清潔用水、廠房及生產機具清潔用水、傳送原料及產品用水、物理及化學反應用水等。

3. 鍋爐用水(Boiler Water)

為生產或發電所須蒸氣，及發生工業蒸氣的鍋爐進行汽化或已經汽化時所用之水稱之。

4. 生活用水(Sanitary Water Use)

此部分包含：衛生用水、景觀用水、消防用水及維修所需之用水。

5. 其他用水(Other Water Use)

其他用水雖不必然為經常性用水，但將此種用水單獨列出，可避免用水統計之混淆。

表 2-2 為不同行業之水源用途需求比列，不同行業別用水需求，依其產業特性不同而差異相當大，整體評估不同用途需求，以直接冷卻用水所佔比例最高，約佔 82.28 %，其次為製程用水約佔 15.48 %，鍋爐用水、生活用水與其他用水分別佔 1.47 %、0.37 % 與 0.40 %。後續評估薄膜處理水水質時，可依用水量需求加以考量，將需求較大之用水，優先列為回用用途。

廢水回收再利用首要工作，為評估廢水水質與回收用途之水質，表 2-3 為廢水可回收再利用之用途與水質要求，可發現用途相當多元，包含生活用水、環境用水、農業灌溉、直接或非直接飲用水、地下含水層補注與工業用水等，水質隨用途而有不同程度要求，當作為清洗用水、消防用水或非飲用之生活用水時，對於水質的要求較低，

表 2-2 各業別水源用途需求比例(溫子文等人, 2002)

業別名稱	間接冷卻用水 (%)	鍋爐用水 (%)	製程用水 (%)	生活用水 (%)	其他用水 (%)
食品業	43.26	10.65	34.37	5.02	6.70
紡織業	10.46	7.87	75.46	4.97	1.24
成衣服飾品業	0.00	28.26	31.07	39.02	1.64
皮革毛皮製品業	4.86	5.38	66.41	1.89	21.46
木竹製品業	0.55	44.59	20.13	33.73	1.01
紙漿及紙製品業	9.68	9.19	79.00	0.77	1.36
印刷及有關事業	4.53	0.00	18.78	76.69	0.00
化學材料業	20.15	18.63	58.21	1.51	1.50
化學製品業	30.78	8.11	44.98	10.77	5.36
石油及煤製品業	37.10	33.65	9.69	10.78	8.39
橡膠製品業	49.92	30.39	2.75	15.02	1.92
塑膠製品業	46.25	8.96	24.76	17.89	2.15
非金屬礦物製品業	33.99	26.95	27.30	2.21	9.55
金屬基本工業	6.22	2.06	90.10	0.09	1.53
金屬製品業	45.75	1.43	27.04	21.23	4.55
機械業	0.45	0.00	98.58	0.76	0.21
電力及電子機械業	16.77	0.63	46.87	29.72	6.01
運輸工具業	41.45	2.92	25.32	16.10	14.21
精密器械業	0.00	0.00	31.09	61.59	7.32
雜項工業	56.27	7.07	19.71	16.24	0.71
平均	82.28	1.47	15.48	0.37	0.40

表 2-3 廢水再利用用途及水質要求(Mujeriego and Asano, 1999)

Category of wastewater reuse	Treatment goals	Example applications
Urban use		
Unrestricted	Secondary, filtration, disinfection BOD ₅ : <10 mg/L Fecal coliform: ND/100 mL Turbidity: < 2NTU Cl ₂ residual: 1 mg/L pH 6 to 9	Landscape irrigation: parks, playgrounds, school yards, fire protection, construction, ornamental fountains, aesthetic impoundments, In-building uses: toilet flushing, air conditioning
Restricted access irrigation	Secondary and disinfection BOD ₅ : < 30 mg/L TSS: < 30 mg/L Fecal coliform: < 200/100 mL Cl ₂ residual: 1 mg/L pH 6 to 9	Irrigation of areas where public access is infrequent and controlled: freeway medians ; golf courses; cemeteries; residential areas; greenbelts
Food crops	Secondary, filtration, disinfection BOD ₅ : < 10 mg/L Turbidity: < 2NTU Fecal coliforms: ND/100 mL Cl ₂ residual: 1 mg/L pH 6 to 9	Crops grown for human consumption and consumed uncooked
Non-food crops and food crops consumed after processing	Secondary, disinfection BOD ₅ : < 30 mg/L TSS: < 30 mg/L Fecal coliforms: < 200/100 mL Cl ₂ residual: 1 mg/L pH 6 to 9	Fodder, fiber, seed crops, pastures, commercial nurseries, sod farms. Commercial aquaculture
Recreational use		
Unrestricted	Secondary, filtration, disinfection BOD ₅ : < 10 mg/L Turbidity: < 2NTU Fecal Coliforms: ND/100 mL Cl ₂ residual: 1 mg/L pH 6 to 9	No limitations on body-contact: lakes and ponds used for swimming, snowmaking
Restricted	Secondary, disinfection BOD ₅ : < 30 mg/L TSS: < 30 mg/L Fecal Coliforms: < 200/100 mL Cl ₂ residual: 1 mg/L pH 6 to 9	Fishing, boating, and other non-contact recreational activities
Environmental reuse	Site specific treatment levels pH Dissolved oxygen Coliforms, Nutrients	Use of reclaimed wastewater to create artificial wetlands, enhance natural wetlands and sustain stream flows
Groundwater recharge	Site specific	Groundwater replenishment; salt water intrusion control; subsidence control
Industrial reuse	Secondary and disinfection BOD ₅ : < 30 mg/L TSS: < 30 mg/L Fecal coliform: < 200/100 mL	Cooling-system make-up water, process waters, boiler feed water, construction activities and washdown waters
Potable reuse	Safe Drinking Water Requirements	Blending in municipal water supply reservoir; pipe to pipe supply

僅需簡單的處理可達回收要求，而作為製程或原料用水時，則需要高級處理程序才能符合需求。

目前國內對於回收水之水質，並未制定國家標準水質規範，且各產業之工業用水水質，也依其用途有不同程度要求，而回收再利用技術較先進之國家，已對各種用途之水質訂出相關標準(standards)或指

引(guideline)，本研究目標水質係參考新竹工業區廢水回收再利用規劃，其所整理的美國鍋爐用水、冷卻用水與工業用水水質，如表 2-4 與表 2-5 所示，可知水質依用途不同雖有極大差異，但如本文 2.1.3 節所整理之結果，透過不同薄膜程序或與其他程序結合，處理水質可輕易符合各項用途之需求，使廢水達回收再利用之目的。

2.1.3 薄膜程序處理及回收工業廢水

薄膜程序適用之廢水種類相當廣泛，目前以染整業、皮革業、食品業及電子業之應用為主。薄膜程序依據廢水水質特性及回收水質的要求，可以有不同的組合，如薄膜前處理選擇就有相當多的變化，包含混凝、沉澱、砂濾、吸附等傳統處理方式。近來，MF 與 UF 也被大量使用於薄膜之前處理，且許多研究證實使用大孔徑之薄膜為前處理，較使用傳統之處理方式有更穩定的效果(Marcucci *et al.*,2001; Wong *et al.*,2002; Abdessemed and Nezzal, 2002; Shon *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2002)。

一般來說，越密集的前處理程序，可以增加薄膜系統的回收率與薄膜壽命，並且可確保處理水的水質，但必須考量成本是否能夠符合需求。至於薄膜系統主體可根據回收水質要求，選擇生物薄膜反應器(MBR)、電透析(ED)、MF、UF、NF及RO等，搭配臭氧(O_3)、過氧化氫(H_2O_2)、照射紫外光(UV)及離子交換(IE)等程序，使處理水達到各種工業用途。本節分別對薄膜程序處理不同廢水之相關研究進行整理，彙整項目包含廢水來源、特性、處理程序與處理成效等。

表 2-4 美國鍋爐用水與冷卻用水水質標準(新竹工業區廢水回收再利用規劃，2003)

項目	鍋爐用水				冷卻水			
	壓力(Psi)				單循環		循環補充	
	0-150 ~700	150 ~1500	700 ~1500	1500 ~5000	清水	鹹水	清水	鹹水
COD(mg/l)	5	5	0.5	0	75	75	75	75
pH	8.0 ~10.0	8.0 ~10.0	8.2 ~9.2	8.8 ~9.2	5.0 ~8.3	-	-	-
濁度(NTU)	10	5	0.5	0.05	5000	100	-	-
懸浮固體物 (mg/l)	10	5	0	0	5000	2500	100	100
氯氮(mg/l)	0.1	0.1	0.1	0.7	-	-	-	-
重碳酸鹽(mg/l)	170	120	50	0	600	-	25	-
硫酸鹽(mg/l)	-	-	-	-	680	2700	200	2700
鹼度 (mg/l as CaCO ₃)	140	100	40	0	500	115	20	115
硬度 (mg/l as CaCO ₃)	20	1	0.1	0.07	850	6250	130	6250
溶解固體物 (mg/l)	700	500	200	0.5	1000	35000	500	35000
矽酸鹽(mg/l)	30	10	1	0.01	50	25	50	25
鋁(mg/l)	5	0.1	0.01	0.01	-	-	0.1	-
銅(mg/l)	0.5	0.05	0.05	0.01	-	-	-	-
鐵(mg/l)	1	0.3	0.05	0.01	-	-	-	-
錳(mg/l)	0.3	0.01	0.01	-	-	-	0.5	-
鈣(mg/l)	-	0	0	0	200	420	50	420
鎂(mg/l)	-	0	0	0	-	-	-	-
氯鹽(mg/l)	-	-	-	-	600	-	500	-
氟鹽(mg/l)	-	-	-	-	600	19000	500	19000

表 2-5 美國工業用水水質標準(新竹工業區廢水回收再利用規劃，2003)

項目	紡織*	製糖	造紙*			化學	基本金屬	食品*			
懸浮固體物(mg/l)	5 -	-	10	-	-	5	3000	500	-	-	-
pH	6.0 - ~8.0	-	4.6 ~4.9	-	-	5.5 ~9.0	5.0~9.0	6.5 ~8.5	>7.5	-	-
濁度(NTU)	- 0.3 ~2.5	-	-	10	25 ~100	-	-	1~10	1	1~10	-
重碳酸鹽(mg/l)	- -	-	-	-	-	130	-	-	-	-	-
硫酸鹽(mg/l)	- 100	20	-	-	-	100	-	-	-	-	-
鹼度(mg/l as CaCO ₃)	- -	-	-	75	75 ~150	125	200	250 ~250	30	-	30 ~250
硬度(mg/l as CaCO ₃)	- -	-	-	-	-	-	75	-	-	-	-
溶解固體物(mg/l)	100 -	low	100	200	250 ~500	1000	1500	-	850	850	850
矽酸鹽(mg/l)	- -	-	50	-	-	50	-	50	-	-	-
銅(mg/l)	0.05 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
鐵(mg/l)	0.1 0.1 ~1.0	0.1	0.3	0.1	0.1 ~1.0	0.1	-	0.2	0.2	-	0.2
錳(mg/l)	0.01 0.05 -1.0	-	0.1	0.05	0.05 ~0.1	0.1	-	0.2	0.2	-	0.2
鈣(mg/l)	- -	-	20	-	-	70	-	100	-	-	-
鎂(mg/l)	- -	-	12	-	-	20	-	-	-	-	-
氯鹽(mg/l)	- 100	20	200	-	75 ~200	500	500	250	-	250	-
氟鹽(mg/l)	- -	-	-	-	-	5	-	250	1	1	1

* 相同行業有不同之標準係原文參考不同之資料來源。

1. 食品業

食品業的廢水特性常含有大量的 SS、BOD、COD 等，濃度可高達數萬 mg/l，在處理程序的考量上，可利用 MBR 結合薄膜系統來進行處理，後端加上 UF 或 NF 來進一步減少溶液中的微粒與溶解性鹽類，且可在薄膜程序前增加一消毒設備，可減緩薄膜因為生物積垢所造成之阻塞問題。處理成效一般均可達飲用水質標準，部分研究處理水質優於飲用水標準，可用於水質要求更高之用途，如製程用水或鍋爐之補充水，相關研究整理如表 2-6。

2. 皮革業

製革過程中會用大量的化學藥劑使皮革軟化，導致廢水中含高量的有機物，如透過薄膜程序加以處理，不僅可由薄膜程序的濃縮作用，達到回收廢水中有用物質的目的，處理水亦可回到製程中或作為製程中的清洗水來使用，由於皮革製程對於硬度有較高的要求，而薄膜程序對於水中硬度的去除也有一定的效果，皮革業方面的研究如表 2-7 所整理。

3. 染整業

染整業廢水特性為含有高色度與生物難分解有機物，且水質變化大，廢水處理普遍併用生物處理與化學混凝法，部分 COD 高於 1500 mg/l 時，則須增設高級處理，放流水才能符合放流水標準。利用薄膜程序處理染整廢水，可有效去除色度及染料，硬度的去除率也可達 70% 以上，處理水可回用到各製程。, 相關之研究整理如表 2-8 所示。

4. 電子電鍍業

電子電鍍業廢水中有大量重金屬物質與油脂，一般採用化學混

表 2-6 薄膜程序處理食品業廢水之相關研究

廢水來源	廢水水質				處理程序	處理成效	參考文獻
	pH	Conductivity ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	COD (mg/l)	TOC (mg/l)			
飲料工廠	2	24700	3.3	-	浮除法+NF	對於化學需氧量的移除率大於 70%，原水需求由 3600 降至 1650 m^3/d 。	Miyaki <i>et al.</i> ,2000
食品與飲料工廠	7~9	-	1800 ~6600	340 ~1800	MBR+NF +UV	處理水可達飲用水標準，可用至鍋爐補充水(boiler make-up water)與冷卻水。	Blöcher <i>et al.</i> ,2002
果汁工廠	-	2300 ~4700	2500 ~6500	-	MBR+NF +UV	處理水可符合德國飲用水標準(導電度 < 2000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 、TOC < 4 mg/L、pH=6.5~9.5)。	Noronha <i>et al.</i> ,2002
乳製品工廠	-	-	36000	-	NF 或 RO	單一的薄膜程序操作僅能濃縮乳成分，滲流液還無法達到製程水質要求，尚需多一道 RO 處理使水質達製程水要求。	Balannec <i>et al.</i> ,2002
食品與飲料工廠	7~9	-	1800 ~6600	340 ~1800	MBR/UV +NF+UV	處理水水質，導電度 27-1420 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ；COD<5 mg/L；TOC<2 mg/L；pH6.9-8.3，可符合德國飲用水標準。	Chmiel <i>et al.</i> ,2002

表 2-7 薄膜程序處理皮革業廢水之相關研究

廢水來源	廢水水質				處理程序	處理成效	參考文獻
	pH	Conductivity ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	COD (mg/l)	TOC (mg/l)			
再鞣革程序放流水	7.5	1294	236	-	RO	硬度去除率大於 50%，適於用至鞣革程序。	Viero <i>et al.</i> ,2002
皮革工廠	3.6	22	124038	46700	NF	滲透液可用至清洗程序，濃縮液也可回用至鞣革程序，減少 75% 的化學需氧量到環境中，同時減少處置成本、節省用水與化學藥劑。	Cassano <i>et al.</i> ,2003
鞣革程序廢水	7 ~8.5	-	150 ~355	-	前處理+ RO 或+NF/RO	總固體物去除率可達 98%，滲透液回收率可達 78%，處理水可用至濕染程序(wet finishing process)，且使用 NF/RO 可進一步延長膜壽命與增加回收率。	Suthanthararajan <i>et al.</i> , 2004
鞣革工廠	3.7	-	5690	-	UF+NF 或 RO	使用 NF 可使鉻含量由 2.8 降至約為 0 g/l，濃縮液進一步處理後可回到製程中再利用，且 RO 之處理水可做清洗使用。	Cassano <i>et al.</i> ,1999

表 2-8 薄膜程序處理染整業廢水之相關研究

廢水來源	廢水水質				處理程序	處理成效	參考文獻
	pH	Conductivity ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	COD (mg/l)	SS (mg/l)			
染整廢水	10	-	990	347	細濾+NF	薄膜程序可去除色度，並維持足夠氯化鈉濃度來回用，滲透液通量約為 $10 \text{l/m}^2\cdot\text{h}$ ，氯離子去除率約為 10 %。添加鹽酸會減小滲透液通量，但可增加氯化鈉濃度。	Koyuncu <i>et al.</i> ,2004
染整業放流水	7.8 ~8.2	3950 ~8320	142 ~147	12 ~49	砂濾+UF+NF 或 RO	硬度去除率部分 NF 可達 75%，RO 大於 90%，RO 處理水可用至染色程序。	Marcucci <i>et al.</i> ,2001
染整廢水	6.7 ~6.9	1150 ~2702	66 ~1017	21 ~173	砂濾+MF+UF	薄膜處理水可用至染整工廠各項製程中，滲透液回收率可達 50%，回收薄膜設備之成本約需 3 年。	Marcucci <i>et al.</i> ,2002
染整業二級放流水	6.8 ~7.2	1000 ~1900	500 ~1000	100 ~200	MF+NF、混凝+濾材過濾 (multimedia filtration)+RO	MF+NF 處理水之水質適於回用；混凝+濾材過濾+RO 之處理水，COD 小於 10mg/L 、導電度小於 $40\mu\text{s}/\text{cm}$ 、殘餘色度可忽略。	Rozzi <i>et al.</i> ,1999
染料廢水	8 ~8.5	- ~2310	1080 ~110	80 ~110	延長曝氣法+紫外光觸媒催化法+薄膜程序	處理後水質符合紡織品染整程序(COD=0~160 mg/L、硬度=0~100 mg/L、總固體物=100~1000 mg/L、總懸浮固體物=0~50 mg/L、導電度=800~2200 $\mu\text{mho}/\text{cm}$)。	Li and Zhao, 1999

凝或螯合方式處理，伴隨產生大量含重金屬之污泥，屬於有害事業廢棄物。利用薄膜程序處理，可有效去除金屬離子，廢水中的有用物質，亦可藉由濃縮來提高濃度，濃縮液經過進一步的處理，可回用至製程或其他的工業用途中。表 2-9 為薄膜程序處理電子電鍍業廢水之相關研究整理。

5. 其他行業

其他利用薄膜來處理的水源尚包括玻璃廠、肥料廠、造紙廠及生活污水等。薄膜程序的處理水可用至各種工業用途，且部分使用 RO 處理之滲透液，其水質更是優於一般的生活供水，且濃縮液更可回收有用物質，達到同時節省化學藥劑與製程用水的需求，而薄膜設備的設置成本，在操作一段時間後，即可回收。表 2-10 為薄膜程序處理其他種類廢水相關研究的結果。

綜合文獻的結果顯示，藉由不同薄膜程序的組合來處理不同種類的廢水，均可獲致良好水質的滲透液，且大多優於生活供水，可用於冷卻水、鍋爐水與製程用水等，大幅地減低對於原水的需求。而薄膜程序之濃縮液會提高物質濃度，有些產業可回收濃縮液中的有用物質，例如電子業可回收金屬離子，而食品業可回收蛋白質。此外，文獻亦指出，將薄膜程序的滲透液或濃縮液中回收的物質，長期循環再利用於實廠的操作下，並沒有發現不良的影響，且薄膜設備在操作一段時間後，即可回收設置水回收設備之成本。

表 2-9 薄膜程序處理電子電鍍業廢水之相關研究

廢水來源	廢水水質				處理程序	處理成效	參考文獻
	pH	Conductivity ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	COD (mg/l)	其他			
電纜工廠	8.3	1890	3200	銅=1610 mg/L、油類與潤化劑=138mg/L	UF/NF	處理水之水質總有機碳小於 1 mg/m^3 、銅離子去除率大於 92%、可回收再利用至製程中。	Karakulski and Morawski, 2002
電子工廠	-	-	-	銅=474 mg/L、鎳=3.3 mg/L、鋅=167 mg/L	浮除法+MF	處理後水中之銅、鎳、鋅皆小於 0.05 mg/L。	Blöcher <i>et al.</i> , 2003
電纜工廠	8.3	1880	960	油類與潤滑劑=138 mg/L	UF/RO	UF 程序可 100%去除懸浮固體物，處理水之油類與潤滑劑小於 10ppm、SDI<3。RO 程序之油類與潤滑劑可 100%去除、處理水之銅小於 10ppm，導電度小於 $40 \mu\text{s}/\text{cm}$ ，適於非飲用的回用。	Karakulski and Morawski, 2000
電鍍工廠	7 ~7.5	-	-	鎳=4.18 mg/L	UF/RO	處理水水質優於生活供水(導電度小於 $95 \mu\text{s}/\text{cm}$ 、總有機碳小於 3 mg/l、濁度小於 0.12NTU、鈣鎂離子小於 0.1 mg/l)。	Qin <i>et al.</i> , 2003
電極板工廠	-	8~10	-	-	MF+紫外光+碳吸附 +NF+離子交換	處理後之水質測不出重金屬、導電度小於 $5 \mu\text{s}/\text{cm}$ ，回到製程中使用沒有發現不良的影響。	Wong <i>et al.</i> , 2002

表 2-10 薄膜程序處理其他種類廢水之相關研究

廢水來源	廢水水質				處理 程序	處理成效	參考文獻
	pH	Conductivity ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	COD (mg/l)	SS (mg/l)			
發酵釀造廢水	-	-	10000 ~80000	-	MF+NF	在 60 小時的操作後，可使發酵釀造廢水由 266L 濃縮至 26L，廢水中的有用物質(Clindamycin)濃度從 220 mg/L 提升至 1940 mg/L，可回收再利用。	Zhu <i>et al.</i> , 2003
玻璃工廠廢水	9.0	1320	<20	1800	MF 或 UF	使用孔徑小於 $0.45\mu\text{m}$ 之薄膜能使處理水符合回用需求。增加掃流時的亂流，可控制由膠體顆粒阻塞所造成的空隙損失。	Kang <i>et al.</i> , 2003
經初級處理之生 活污水	8.0	-	165	-	混凝+吸附+UF	化學需氧量於最佳處理下，可由 165 降至 7 mg/L。不同處理程序串聯能有效減少膜反洗的頻率。	Abdessemed <i>et al.</i> , 2002
經活性污泥法處 理之生活污水	-	1500	35	22	混凝、膠凝、沉澱 +RO	處理水可回用至任何工業用途(滲透液水質：導電度= $66\mu\text{s}/\text{cm}$ 、化學需氧量= 4 mg/L 、懸浮性固體物= 0 mg/L 、氯鹽= 9 mg/L)。	López-Ramírez <i>et al.</i> , 2002
經生物處理之生 活污水	6.8 ~7.5	200 ~584	-	3.5~ 5.0	膠凝、吸附、生物 過濾(biofilter)+UF	在前處理為混凝與吸附程序可達最佳去除率，總有機碳去除率大於 90%。	Shon <i>et al.</i> , 2004
波紋板工廠廢水 (corrugated board)	6~7	6000 ~6700	2500 ~3500	-	UF 或 RO	化學需氧量移除率可達 98-99%。	Yalcin <i>et al.</i> , 1999
造紙廠廢水	6.9~ 7.9	12300 ~22200	-	-	前處理+NF	在有設置前處理程序，與較大剪力的操作條件下，可有效去除會造成薄膜阻塞的物質，使 NF 之滲透液通量維持較長的時間。	Nyström <i>et al.</i> , 2003
大理石工廠廢水	8.5 ~9.5	427 ~500	-	25000 ~37000	MF	總懸浮固體物去除率達 100%，處理水可回收再利用於製程中，濃縮液中的有用物質也可用至陶瓷工業。	Afonso <i>et al.</i> , 2002
肥料工廠之酸性 放流水	1~2	-	-	-	RO	濃縮液中的有用物質可回到製程中，滲透液可使用於鍋爐用水或冷卻水。	Karabelas <i>et al.</i> , 2001
含鹽份之地下水	-	2554	-	-	過氧化氫+碳吸附 +UF 或 RO	處理水可用至沖水馬桶，可節省 50% 的供水量。	Smith <i>et al.</i> , 2001

2.2 薄膜程序

目前薄膜程序相當廣泛地被應用於製造不同用途的水，處理對象包含表面水(surface water)、井水(well water)、苦鹹水(brackish water)與海水(seawater)等。薄膜程序也被應用於工業製程與工業廢水處理，近來，更有相當多的研究，將此技術應用於處理二級或三級生活污水與油田水(oil field produced water)。薄膜程序的選擇會依據飼水(feed water)之特性、操作條件與處理水水質要求，透過不同薄膜程序的組合來達到水質與水量的要求(Nicolaisen, 2002)。

2.2.1 薄膜種類與形式

薄膜程序一般由驅動壓力與可分離物質來分類，包含 MF、UF、NF、RO、透析(dialysis)、ED 與膜滲透蒸發(pervaporation)等，在工業上又以前四者，以壓力驅動的薄膜程序(pressure-driven membrane process)較為廣泛地被應用(Weber, 1999)。圖 2-1 為薄膜孔徑與可分離物質粒徑之比較，MF 可分離膠體顆粒與微生物之大小範圍約為 $0.1\sim 5 \mu\text{m}$ ，而 UF 可用來分離一些溶解性的大分子，例如蛋白質等，大小約為 $0.001\sim 0.2 \mu\text{m}$ 。NF 的孔徑尺度介於超過濾與逆滲透之間，可分離小分子有機物及部分的鹽類。RO 屬於相當緻密的薄膜，孔洞的直徑約在 $3\sim 5\text{\AA}$ 之間，可分離溶解性鹽類達 99 % 以上(Munir, 1998)。

此外，薄膜程序可由過濾方式、薄膜材質與模組形式等加以分類。以不同過濾方式區分，可將薄膜程序分為垂直式(Dead-end-filtration)與掃流式(Cross-flow-filtration)，如圖 2-2 所示，

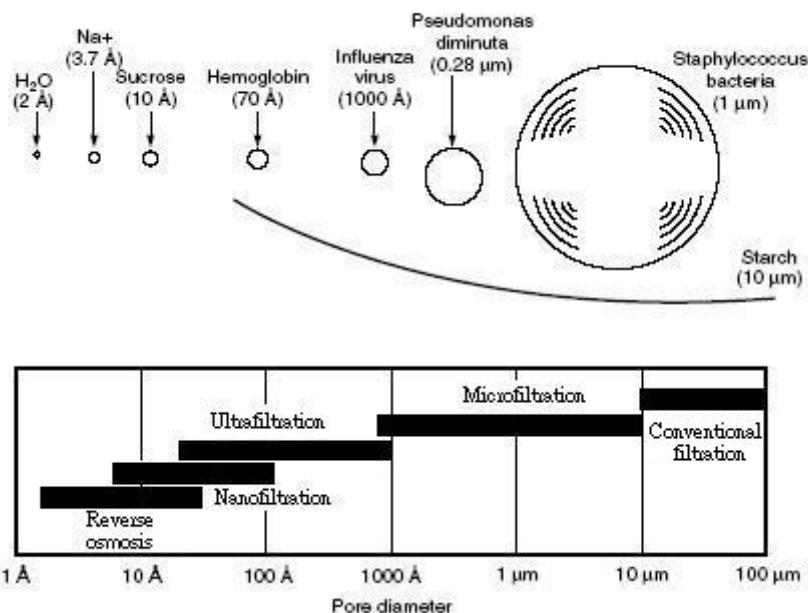


圖 2-1 薄膜孔徑與物質粒徑比較(Richard, 2004; Munir, 1998)

垂直式之水流方向與膜面成垂直方向，此方式雖然可使滲透液回收率 (permeate recovery)增加，但物質會在膜面快速累積，使通量大幅下降。而掃流式之水流方向與膜面呈平行，由此平行於膜面的水流，可在膜面產生一剪力，可減緩膜面濃度極化與阻塞之現象。然而，隨著掃流速度增加，滲透液的回收率會降低，且 Chang 等人認為當掃流速度增加時，留在膜面的反而是較小之顆粒，而較小的顆粒會使薄膜空隙阻塞的機會增加，反而造成不利的影響，所以掃流速度也有一適當的範圍，並非越大越好(Chang *et al.*, 1996)。

薄膜材質可分有機膜與無機膜，有機膜的材質為高分子有機材料，特性為有良好化學耐受性，表 2-11 為目前市面常見之有機薄膜材質，主要有醋酸纖維膜(CA)、聚磺膜(PS)、聚醯胺鹽膜(PA)、薄膜複合膜(TFC)與偏氟乙二烯聚合膜(PVDF)，CA 膜之價格便宜、抗氯性佳，但承受 pH 範圍小；PS 膜可處理高溫溶液，且具有強韌之結構；PA 膜具有較高化學穩定性，但易被生物分解；TFC 膜由兩層薄

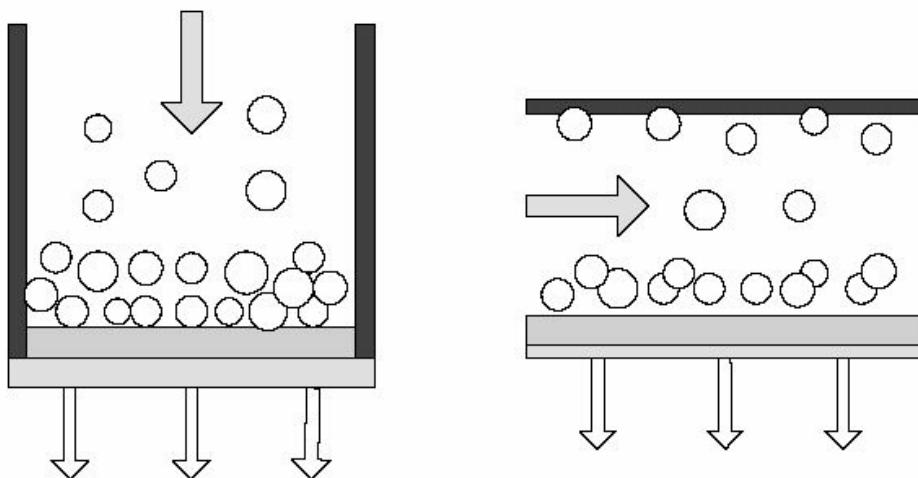


圖 2-2 薄膜過濾方式(Munir, 1998)

表 2-11 不同有機薄膜材質比較

	CA	PS	PA	TFC	PVDF
pH 操作範圍	4~7	2~13	4~11	2~11	1~11
耐溫性	劣(<30°C)	優(<75°C)	佳(<39°C)	優(<45°C)	優(<50°C)
抗氯性	佳	優	劣	劣	- (<0.1mg/L)
抗生素分解	劣	優	劣	優	優
表面性質	平滑	-	粗糙	-	平滑

(OSMONICS' MEMBRANIES 公司; 黃明樟, 2001)

膜構成，通常由 PA 材質覆於 PS 材質之表面製成，能夠比單一材質薄膜適應更廣泛範圍；PVDF 材質有良好化學耐受性，適用 pH 範圍廣(Munir, 1998)。

至於無機膜方面，材質為金屬或金屬氧化物，特性為可耐受高溫、高壓，部分材質可在 1000 °C 以上操作。無機膜亦具有良好之

化學耐受性，但無機膜之製造技術困難，價格較高，目前市面上可供應用的商品較少(廢水薄膜處理技術應用與推廣手冊，2000)。近來有相當多有關此方面的研究，Li 等人使用陶瓷材質之 MF 來處理染整廢水，研究顯示陶瓷膜無論在清洗與再生上，都比有機膜容易，在薄膜程序中有相當大的優勢，是未來應用薄膜分離的一項趨勢(Li et al., 2002)。

一般工業使用之模組形式，可分為平板、管狀、螺捲與中空纖維，平板式膜組由圓板狀長方形之平面膜重疊而成，其組合方式類似板框壓濾機或板式熱交換機，多數模板以 1mm 前後之間隔重疊使用，滲透液由每一板間流出；管狀膜組之薄膜覆於一多孔細管表面，進流廢水由其中一端流入，濃縮液自管之另一端流出，而滲透液經薄膜後再自管壁流出；螺捲式膜組為將兩平面膜固定於多孔性支撐層，將此膜片捲繞集水層，兩層間以網狀布襯墊，具較高的填充密度，在低流速下便可展成紊流，壓力亦較小；中空纖維式膜組為將內徑 40-80 μm 之中空纖維束，裝入圓管狀容器，單位面積中之膜面積大，造水率高（廢水薄膜處理技術應用與推廣手冊，2000）。

2.2.2 薄膜原理與機制

雖然 MF、UF、NF 與 RO 在概念上是相類似的過濾程序，但是由於膜面孔洞大小的不同，就會造成不同的用途。流體穿過孔洞的流量可由一簡單的模式來描述(Poiseuille's law)：

$$q = \frac{\pi d^4}{128\mu L} \cdot \Delta P \quad \dots \dots \dots \quad (2-1)$$

式中 d 為膜孔之直徑(m)(假設膜孔為圓形)； ΔP 為膜孔兩端的壓差(Pa)； μ 為液體之動力黏滯係數($\text{Pa}\cdot\text{s}$)； L 為孔洞的長度(m)。

所以通量可表示為單位面積上所有膜孔流量之總合：

$$J = N \cdot \frac{\pi d^4}{128\mu L} \cdot \Delta P \quad \dots \dots \dots \quad (2-2)$$

式中 N 為每平方公分的膜孔數量。

如果假設膜面上之膜孔面積與空隙率(ε)相同，則每平方公分的膜孔數量會反比於膜孔直徑的平方，可表示為：

$$N = \varepsilon \cdot \frac{4}{\pi d^2} \quad \dots \dots \dots \quad (2-3)$$

我們可將方程式(2-2)與(2-3)組合，可得：

$$J = \frac{\Delta P \varepsilon}{32\mu L} \cdot d^2 \quad \dots \dots \dots \quad (2-4)$$

由 2-4 式之關係，通量與孔洞直徑的平方呈正比，而典型 MF 之孔洞大約為 $10^{-5} \mu m$ ，大約是 UF 與 RO 的 100 倍與 1000 倍大，這說明了 MF 之通量遠大於 UF 與 RO 的原因(Richard, 2004)。

薄膜的傳輸機制主要可由兩個模式來表示，如圖 2-3 所示，首先是溶解擴散模式(solution and diffusion)，分子會溶解在薄膜中形成一個濃度梯度，而薄膜藉由不同的分子在膜中的溶解度及擴散速率不同，就會造成分離的效果。其次為篩除模式(sieving)，分子由壓力驅動而通過膜孔，當分子大於膜孔時就會被攔截而無法通過，如此便可達分離的目的(Richard, 2004; Munir, 1998; Reverse Osmosis and Nanofiltration, 1999)。所以依據膜孔的大小可將不同薄膜傳輸機制加以分類，MF 與 UF 屬於多孔性薄膜(porous membrane)，分子傳輸的機制以篩除模式為主。而 NF 與 RO 屬於表面緻密薄膜(nonporous denser membranes)，應該同時使用篩除與溶解擴散模式來描述較為適當。

此外，薄膜去除機制尚需考量膜面現象，包含靜電排斥力(electrostatic repulsion)與疏水性交互作用(hydrophobic interactions)之

影響(Bellona *et al.*, 2004; Yoon *et al.*, 2005; Mozia *et al.*, 2005)。靜電排斥力亦可稱靜電作用效應(Donnan exclusion)，此效應係高分子膜表面之官能基，會受溶液 pH 值影響而游離，使得膜面具有電荷，當膜面與含電解質溶液接觸時，兩者間會形成位能梯度(Donnan Potential)以維持電位能平衡，使與膜面帶同性電的離子，受到排斥無法通過薄膜，而與膜面帶異性電的離子，由於溶液需維持電中性，亦無法通過薄膜，造成薄膜對離子的分離作用(李佩玲，2003; Akbari *et al.*, 2002; Yeom *et al.*, 2000)。疏水性交互作用則是藉由膜面吸附疏水性物質使有機物去除的現象，Chang 等人於 2002 年使用 MF 可完全去除類固醇雌素酮(stEROid estron)，由於 MF 之分子量截留(molecular weight cut off, MWCO)非常高，所以去除機制明顯由吸附所造成，且隨著溶質濃度增加，去除率會由於吸附達飽和而下降(Bellona *et al.*, 2004; Chang *et al.*, 2002)。

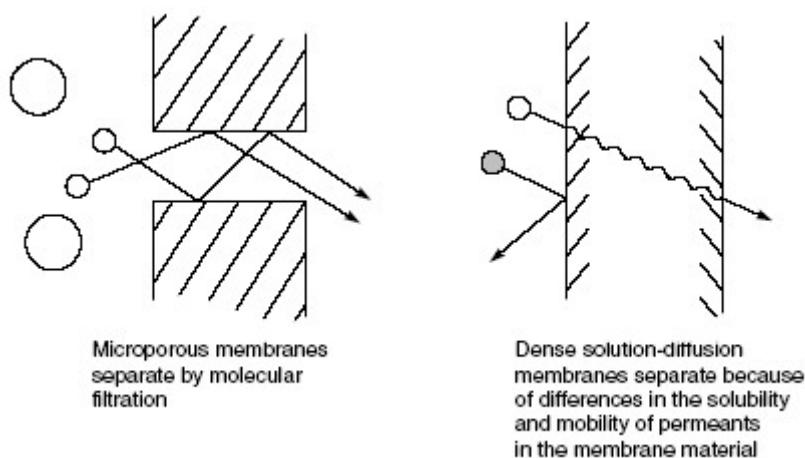


圖 2-3 分子穿過薄膜之機制(Richard,2004)

2.2.3 薄膜模式

由於多孔性薄膜與表面緻密薄膜傳輸機制不同(如 2.2.2 節)，所

以數學模式也有所差異，本節分別對 UF 與 RO 的模式加以討論。

1. UF 模式

目前有許多描述 UF 之模式已被建立，首先為孔隙模式(porous model)，滲透液的通量由薄膜孔隙率(porosity)、孔徑分佈(pore size distribution)以及薄膜與流體間之特定作用而定。其次為濃度極化模式(concentration polarization model)，滲透液的通量受到飼水濃度，和膜與水間界面處(interface)的水力剪力(hydraulic shear)影響。最後為積垢模式(fouling model)，考慮積垢物去除率與膜面流體行為而發展之關係(工業廢水逆滲透處理，1994)。

近來，對於恆壓操作之薄膜而言，滲透液通量廣泛使用阻力串聯模式(resistance in series model)來描述(Tansel *et al.*, 2000; Konieczny, 2002; Mohammadi *et al.*, 2003)：

式中 J 為滲透液通量 ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)； ΔP 為薄膜兩端壓差 (Pa)； μ 為溶液之動力黏滯係數 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)； R_t 為薄膜之總阻抗 (m^{-1}) 可描述如式 2-6：

式中 R_m 為薄膜本身阻抗， R_c 為積垢造成之薄膜外部阻抗，由微粒、膠體粒子或巨分子沉積在膜面，而 R_f 為積垢造成之薄膜內部阻抗，是積垢物沉積於薄膜孔洞內部產生之阻抗。一般而言，造成 R_c 之積垢，通常可藉由反洗去除，所以可稱之為可逆積垢，而形成 R_f 之積垢較難以反洗方式去除，所以稱之為不可逆積垢。這些阻抗值的計算，可藉由清水過濾使用前後之薄膜求得，以未使用過之薄膜，過濾純水時之阻抗為 R_m ，薄膜過濾廢水時之阻抗為 $R_m+R_c+R_f$ ，而使用過之薄膜將濾餅沖洗去除後，再過濾純水之阻抗則為 R_m+R_f 。

然而，為描述滲透液通量隨時間的變化，可利用 Relaxation 模

式與 Hermia 模式來模擬(Konieczny, 2002; Hermia, 1982)。Relaxation 模式為描述多孔性薄膜之過濾，尚未達穩定狀態時之操作時間與滲透液通量變化的一個動力方程式，如(2-7)式所示。

式中 t 為操作時間(min)； J 為滲透液通量($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)； J_∞ 為薄膜過濾達穩定時之滲透液通量($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)； t_0 為時間常數(min)，可由實際滲透液通量下降趨勢求得，當 t_0 越小時，代表滲透液通量下降越快，則薄膜飼水有越大的阻塞趨勢，反之亦然。

Relaxation模式由 t_0 、初始與達穩態時之滲透液通量，可得到與實驗值相關係數非常高的模擬線，此模擬線後續便可應用於評估薄膜模組一個循環(cycle)之最佳時間(Konieczny, 2002)。然而，Hermia模式(如2-8式)除了描述滲透液通量隨時間的變化，亦可用來評估薄膜之阻塞機制。

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad \dots \dots \dots \quad (2-8)$$

式中 t 為操作時間(s)； V 為滲透液濾速($m \cdot s^{-1}$)； k 為隨著 n 改變而改變維度的常數(定義如表 2-12)。

Hermia 之薄膜阻塞機制如圖 2-4 所示，可分為：

- (1) 完全阻塞模式(Complete pore blocking, n=2)：假設微粒之孔徑約等於薄膜之孔徑，以單層方式阻塞孔洞，且粒子間不會重疊堆積，因此滲透液量與孔洞減少數目呈正比。
 - (2) 標準阻塞模式(Standard pore blocking, n=3/2)：假設粒子小於薄膜之孔徑，因此粒子會進入孔道內，並附著於孔道壁上，使薄膜孔洞縮小，造成滲透液通量下降。
 - (3) 中等程度阻塞模式(Intermediate pore blocking, n=1)：假設粒子

表 2-12 Hermia 模式之常數定義(Hermia, 1982)

Law	k value	n
Cake filtration	$k_c = \frac{\alpha\gamma s}{AR_o Q_o (1-ms)} *$	0
Intermediate pore blocking	$k_l = \frac{\sigma}{A_0} *$	1
Standard pore blocking	$k_s = \frac{2C}{LA_0} Q_0^{1/2} *$	3/2
Complete pore blocking	$k_B = u_0 \sigma *$	2

α : cake specific resistance(m/kg).

γ : filtrate density(kg/m³).

S: mass fraction of solids in slurry(dimensionless).

A: filter membrane surface area(m²).

A_0 : initial filter membrane surface area(m²)

R_0 : initial filter resistance(m⁻¹).

Q_0 : initial flow rate(m³/s).

m: mass ratio of wet to dry cake(dimensionless).

σ : blocked area per unit filtrate volume(m⁻¹).

C: volume of solid particles retained per unit filtrate volume(dimensionless).

L: membrane thickness(m).

u_0 : initial filtration linear velocity(m/s).

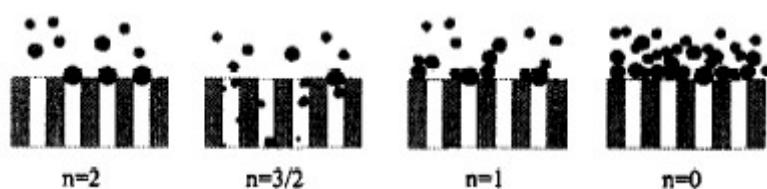


圖 2-4 薄膜阻塞機制(Konieczny,2002)

孔徑與薄膜之孔徑相似，粒子除了會阻塞薄膜孔洞外，也沉積於其他粒子上，形成一薄粒子層，並以機率方式評估孔洞之阻塞量。

(4) 濾餅過濾模式(Cake filtration, n=0)：假設粒子大於薄膜孔徑，因此粒子在膜面堆積，形成一厚粒子層，而滲透液通量下降，由於粒子層之阻力造成。

這些模式使用上，要決定何者會有最正確的預測是相當困難的，且不同模式的適用性目前仍有爭議，而本研究認為 UF 過濾時以篩除機制為主，且過濾達一定時間後膜面會形成濾餅，因此，使用 Hermia 模式與阻力串聯模式評估 UF 薄膜阻塞機制，而 Relaxation 模式由於計算方式相當簡單，且對於多孔性薄膜過濾有很好的預測性，所以後續也將 Relaxation 模式納入計算與比較。

2. RO 模式

RO程序中的滲透液通量與積垢性質，亦有研究使用阻力串聯模式與 Hermia 模式來描述，其關係亦如 2-5 與 2-6 式，但 R_c 還需將濃度極化所造成的阻抗考慮在內。至於RO之阻塞機制，Mohammadi 等人使用 Hermia 模式，評估RO膜過濾人工合成之油性廢水(synthetic emulsion)，結果顯示中等程度孔洞阻塞應該是主要的阻塞機制 (Mohammadi *et al.*, 2003)。

RO 模式中最常被使用的是溶解擴散模式(solution-diffusion model)，將薄膜傳輸定義為兩個簡單的方程式，滲透液流(permeate flow)與溶質流(solute flow)，如 2-9 式與 2-10 式：

式中 F_w 為滲透液通量($\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)； K_w 為薄膜對於滲透液之滲透係數($\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$)； ΔP 為通過薄膜形成的壓力差(atm)； $\Delta\pi$ 為通過薄膜之平均滲透壓差(atm)； F_s 為溶質通量($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)； K_s 為薄膜對於溶質之滲透係數(cm/s)； ΔC 為薄膜兩端之濃度差(g/cm^3)。

由 2-9 式與 2-10 式之關係可知，於 RO 程序中，滲透液通量正比於薄膜兩端之淨驅動壓(net driving pressure)，而溶質通量只與薄膜兩端之濃度差有關，與操作壓力無關。所以隨著操作壓力增加，可使滲透液通量增加，但溶質通量並不改變，則滲透液中溶質的濃度會下降，故增加 RO 程序之操作壓力，可使污染物之去除率增加。

然而，溶解擴散模式就某方面來說，仍然無法完全模擬 RO 程序處理實際廢水，Paul 指出，隨著溶質的莫耳體積增加，操作壓力對於溶質去除率的影響，便不可忽視；Bick 與 Oron 則認為，溶解擴散模式中所使用的方程式，並無法描述水質特性、薄膜特性與積垢行為間的關聯性，且目前發展出的薄膜材質，已改善低壓操作時通量較小的問題，所以 RO 處理實際廢水的模式目前仍在研究發展中(Paul, 2004; Bick and Oron, 2001)。

2.2.4 影響薄膜操作效率因子

薄膜的操作效率係指滲透液水質與水量的維持，而影響薄膜操作效率的因子可整理如表 2-13 所示，可分為薄膜特性、飼水特性與操作條件。這些特性往往會相互影響，造成滲透液水質與水量的變化，本節針對這些因子加以討論。

1. 薄膜特性包含分子量截留率、去鹽率、孔洞大小與分佈、薄膜表面型態(粗糙度)、膜面電性與親疏水性等(Bellona *et al.*, 2004; Peng

et al., 2004)。膜面的粗糙度一般認為是較為重要的因子，粗糙度大者，其初始滲透液通量較大，但是由於粒子較易沉積於粗糙面，使得滲透液衰減較表面平滑者快(Elimelech *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 2004)。然而，Riedl 等人的研究指出，表面較平滑的薄膜，形成之積垢層較表面粗糙的薄膜更緊緻，這將使得後續的反洗難度提高(Ridel *et al.*, 1998)。

表 2-13 影響薄膜程序操作效率因子

薄膜特性	<ul style="list-style-type: none"> • 分子量截留率(molecular weight cut-off, MWCO) • 去鹽率(desalting degree) • 孔徑大小與分佈(pore size and distribution) • 表面型態(Morphology) • 電性(Charge) • 親疏水性(Hydrophilic/hydrophobic)
飼水特性	<p>溶質特性</p> <ul style="list-style-type: none"> • 分子量(Molecular weight) • 尺寸(Size) • 幾何形狀(Geometry) • 界達電位(zeta potential) • 親疏水性(Hydrophilic/hydrophobic) <p>溶液特性</p> <ul style="list-style-type: none"> • pH、濃度、溫度、離子強度
操作條件	<ul style="list-style-type: none"> • 操作壓力(driving pressure) • 掃流速度(cross flow velocity)

2. 飼水特性可再細分為溶質與溶液特性，溶質特性包含分子量、粒徑大小、官能機與親疏水性等；而溶液特性係指一般的水質特

性，例如 pH 值、濃度、溫度與離子強度等。Chang 等人研究指出，滲透液水質與水量顯著地受到顆粒之大小與分佈影響，特別是當水中有小於薄膜孔徑的顆粒時(Chang *et al.*, 1996)。而 pH 值會影響顆粒表面界達電位與膜面電性，Dagmar 等人利用黏土顆粒進行微過濾研究，結果當溶液 pH 值接近顆粒等電位時，會有較大的滲透液通量與較低的濾餅阻抗，這是由於接近等電位點時，顆粒會有聚集的趨勢，使濾餅的空隙增加所造成(Dagmar *et al.*, 2004)。

3. 操作條件係指操作壓力與掃流速度的控制，兩者皆視不同的薄膜與廢水性質，有一較適當的操作範圍。操作壓力的增加，雖然可使滲透液通量提高，以及污染物去除率增加(如 2.2.3 節所述)，但是濃縮液(Rejection)的濃度會隨之提高，增加膜面阻塞的機會，且每種薄膜有其壓力適用的範圍，當超過容許之最大壓力時，薄膜結構會有緊壓(compaction)現象，而影響滲透液通量與溶質的傳輸(李佩玲，2003)。掃流速度方面，Nyström 等人使用 NF 處理造紙廠廢水，發現由於提高掃流速度所增加的剪力，可使滲透液通量維持較長的時間，但 Chang 等人認為當掃流速度增加時，留在膜面的反而是較小之顆粒，而較小的顆粒會使薄膜空隙阻塞的機會增加，且隨著掃流速度增加，滲透液的回收率會下降，所以掃流速度應該有一適當的操作範圍(Nyström *et al.*, 2003; Chang *et al.*, 1996)。

這些影響薄膜操作效率的眾多因子中，對於低壓操作的 MF 與 UF 而言，Lee 等人認為影響薄膜阻塞的機制中，分子量的大小，即物質的大小有較顯著的影響，且分子的形狀與其尺寸有同等的重要性；

而薄膜的特性中，膜面的粗糙度較膜面電性與親水性更重要(Lee *et al.*, 2004)。至於較高壓力操作的 NF 與 RO，Bellona 等人於 2004 年整理圖 2-5 來說明薄膜特性與溶質特性對於薄膜去除效率的影響(Bellona *et al.*, 2004)。總括來說，薄膜程序之操作效率受到薄膜特性、飼水特性與操作條件的影響，而其相互影響之關係與影響程度，則隨處理不同特性之廢水而改變。在選用薄膜程序處理廢水時，必須視廢水之水質特性與處理後水質要求，選擇適當的薄膜與操作條件進行處理。

2.2.5 薄膜程序應用限制與改善方式

在飲用水與廢水處理上，MF 與 UF 應用在去除細微顆粒、微生物與膠體顆粒有相當大的潛能，且 NF 與 RO 對於小分子有機物與溶解性鹽類，有非常好的去除效果，但是由濃度極化(concentration polarization)與積垢(fouling)所造成的滲透液通量降低，還是這個技術的主要限制。當薄膜進行過濾時，無法透過薄膜的分子，受到壓力驅動，累積在薄膜的表面形成濃度梯度，也就是在膜面處形成濃度較高的邊界層，造成分子向中央處(bulk solution)擴散，形成反向擴散現象，這種濃度累積的現象即稱為濃度極化，會使得滲透液通量降低與水質惡化，且當濃度高於鹽類的溶解度時，鹽類會在膜面析出形成結垢(scaling)。薄膜積垢則是指膠體、有機物及微生物，沉積或吸附於薄膜表面或孔隙內之現象。薄膜積垢會造成幾個不良的影響，包含使滲透液通量降低、操作壓力增加、薄膜壽命減少與產水水質惡化等(Lee and Clark, 1998; How and Menachem, 2004)。

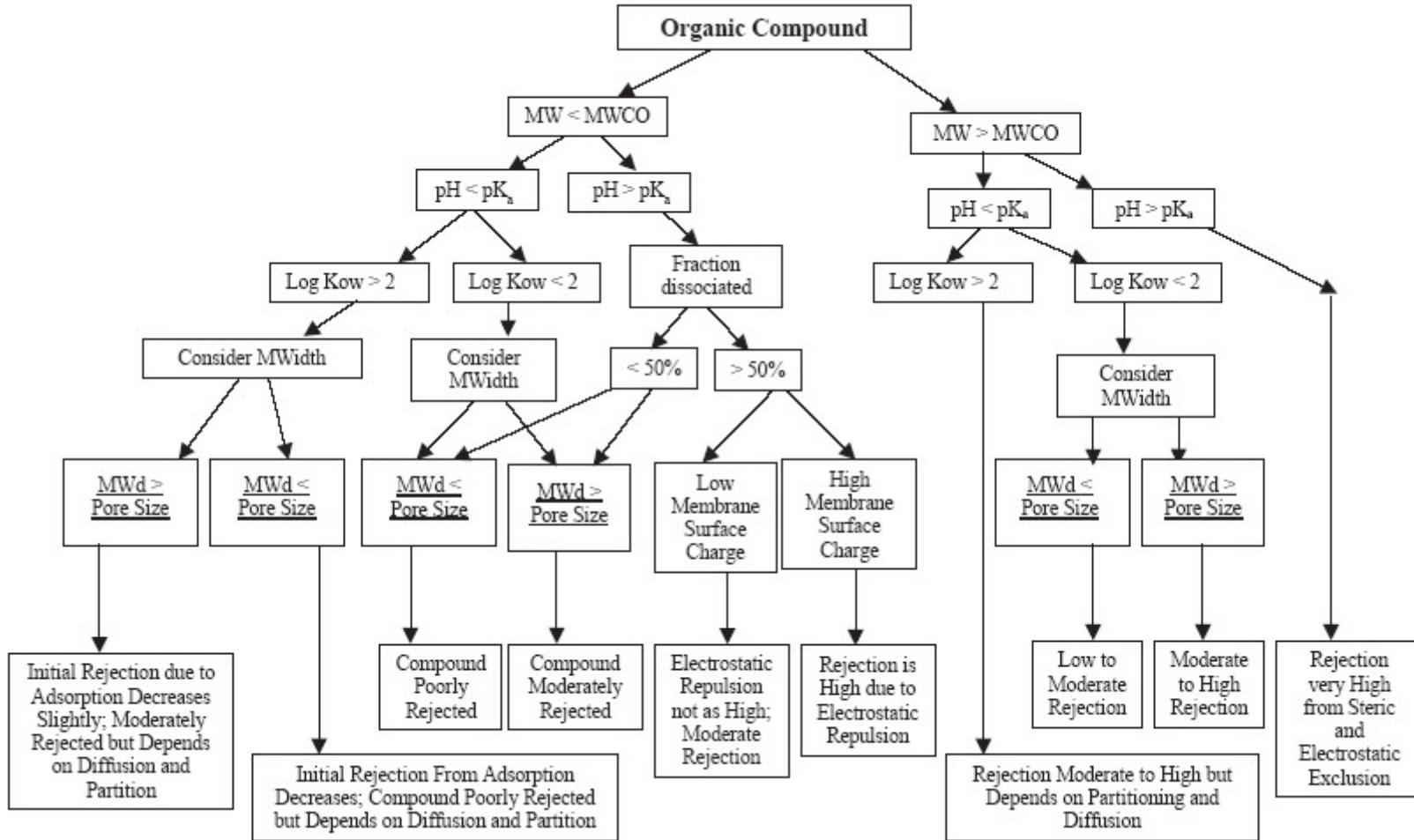


圖 2-5 NF 與 RO 薄膜特性於不同溶質特性下之有機污染物去除效果(Bellona *et al.*, 2004)

圖 2-6 為典型薄膜過濾之滲透液通量隨時間變化圖，區域(I)之滲透液通量隨時間快速下降，因為顆粒在膜孔中阻塞(pore blocking)，區域(II)之濾餅漸漸在膜面形成(cake formation)，使膜面的水力阻抗增加，造成滲透液通量隨時間緩慢下降，區域(III)之滲透液通量則達到一穩定的狀態。不論薄膜程序的操作情形如何，區域(II)存在於每個薄膜程序的積垢現象，而區域(I)與區域(III)在某些原因下並不會顯現，例如滲透液通量要達到穩定的狀態，必須要在壓力足夠高與飼水濃度足夠低下，長時間的操作才可以被觀察到(Song, 1998)。

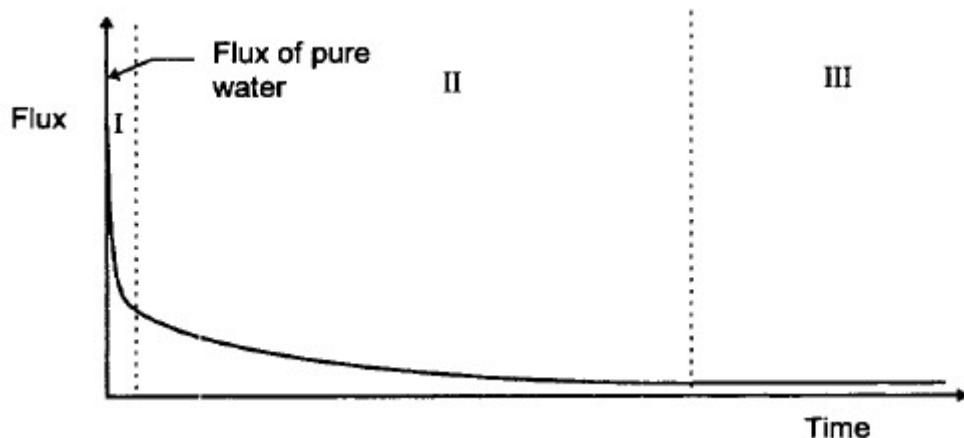


圖 2-6 典型之滲透液通量隨時間變化圖(Song, 1998)

控制薄膜積垢的首要工作，為判斷薄膜積垢的種類與分析造成積垢的原因。由國內外之研究顯示，薄膜程序於水處理工程，主要之積垢物(Foulants)為微粒子、膠體物質、有機物、氧化物、微生物及無機鹽類，而工業廢水處理上，主要為人工合成有機物、微生物、蛋白質及膠體物質等形成薄膜表面的積垢物質(塑膠製品工業用水效率提升及回收再利用技術手冊, 2003; Kaiya *et al.*, 1996)。

積垢在薄膜程序中雖然是無可避免的，但是可以透過對飼水適當的前處理來減緩，以下列出常用之方式(紡織染整業工業用水效率提

升及回收再利用技術手冊，2003；廢水薄膜處理技術應用與推廣手冊，2000)：

1. 以過濾設備先行移除水中較大顆粒或膠體，一般可設置 $5\text{~}10 \mu\text{m}$ 筒狀過濾器，並依實際需求設置混凝、沉澱及過濾等設施，避免顆粒或膠體阻塞問題。
2. 加入消毒劑，例如氯胺(Monochloramine)控制水體中微生物成長，避免生物性阻塞問題。
3. 降低水中 pH 值或加入檸檬酸(citric acid)，以控制水體中無機鹽類於膜面沉澱，避免膜面之結垢問題。

為改善薄膜積垢，可發展更有效的前處理技術，或藉由不同處理程序的組合，使飼水達薄膜系統進流水要求，此外，可利用先進的材料技術，進行薄膜材質的改良，除能減緩薄膜積垢的問題，更能增加薄膜耐高溫、耐酸鹼及耐藥性，使薄膜程序適用的前處理方法更多元。因此，薄膜程序未來發展方向應包括兩方面：

1. 膜面的改質技術：可依據欲處理之水質特性，配合膜面的分析技術來進行，使污染物去除率增加，與減少積垢現象。
2. 前處理技術：將可能影響薄膜程序效率的物質，使用適當前處理預先去除，可增加薄膜程序操作效率與薄膜之壽命。

第三章 實驗材料及研究方法

本研究架構如圖 3-1 所示，首先進行實際廢水的調查與薄膜特性資料建立，以便後續探討時使用；其次採集廢水至實驗室進行批次實驗，探討不同廢水之 UF 操作特性，並收集 UF 滲透液進行水質分析與作為 RO 之飼水；最後探討 UF 前處理對 RO 之影響，以及評估經過 UF/RO 程序之處理水回用用途。本章即針對研究中所使用之材料、藥品、儀器、設備、實驗步驟與分析方法作分類介紹。

3.1 實驗材料

1. 模組飼水

本研究選擇四種不同來源廢水為模組之飼水，為簡化表示方式，分別給予代號如表 3-1。個別廢水來源與選擇原因分述如下：

(1) KI2 與 KI3 廢水分別來自北部某綜合工業區污水廠之二級與三級處理水，該污水廠進流水量主要以染整業、電子業、化工業與金屬業為主，進流汙水量約 30000~38000 CMD，進流水質平均值：COD 685 mg/l、SS 181 mg/l、BOD 231 mg/l，水質特性含高溶解性 COD、高色度、泡沫與纖維雜質。該廠的處理流程為：曝氣沉砂→中和→PAC 化學混凝→沉澱→活性污泥→二次沉澱池(水樣 KI2)→PAC、Polymer 化學混凝→沉澱→砂濾→放流(水樣 KI3)。由許多研究顯示，以薄膜程序回收工業區污水廠放流水是可行的，本廠二級生物處理之水質並不穩定，尚需透過三級處理來提高處理效率，所以本研究採取 KI2 與 KI3 水樣，評估以薄膜程序取代三級處理程序(化學混

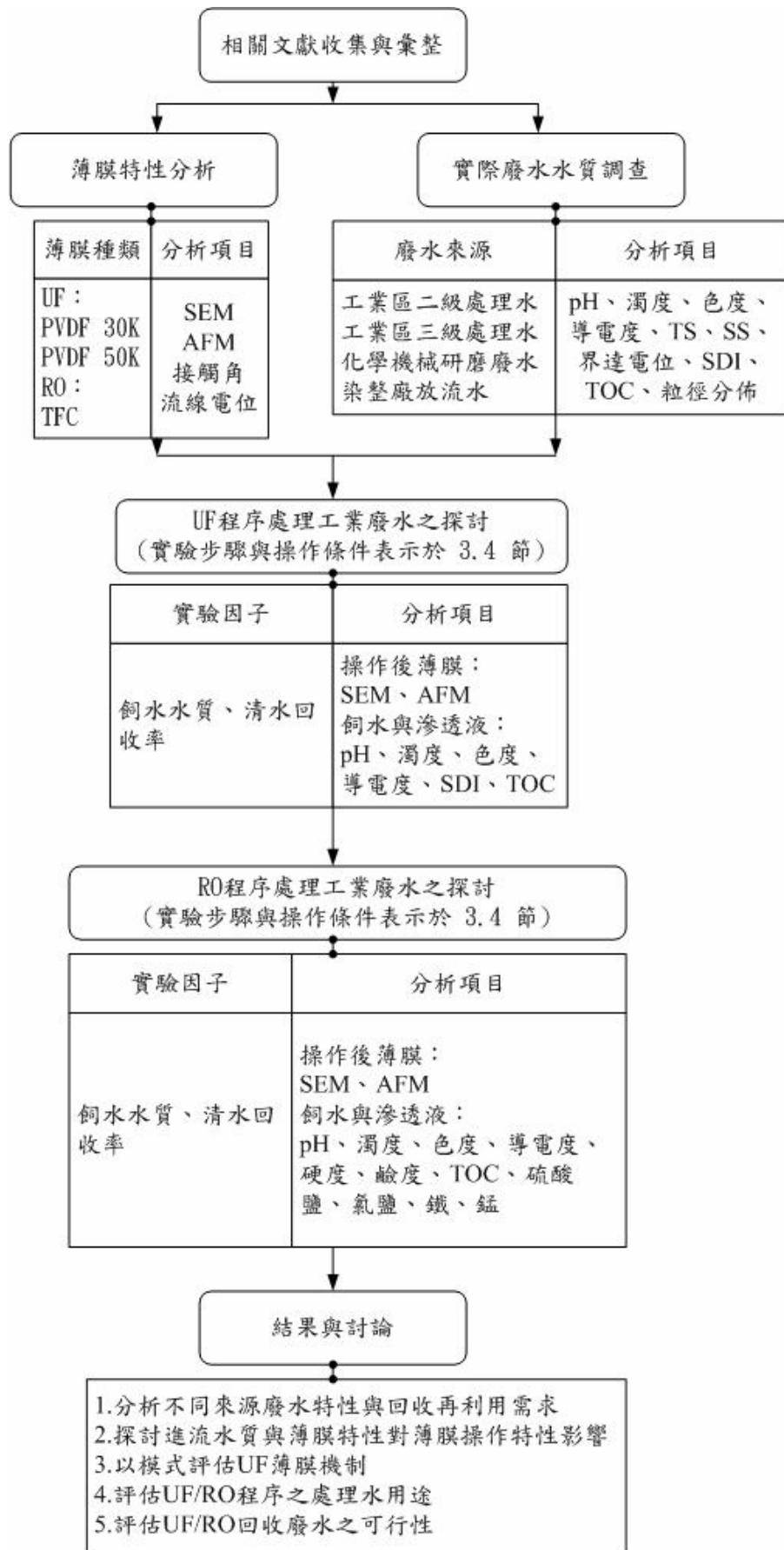


圖 3-1 研究架構圖

表 3-1 廢水源代號及說明

廢水源代號	說明
KI2	工業區二級處理水(Kan-In Industrial Park secondary treatment wastewater)
KI3	工業區三級處理水(Kan-In Industrial Park tertiary treatment effluent)
CMP	化學機械研磨原廢水(chemical mechanical polishing wastewater)
TEX	染整廠放流水(textile effluent)

凝與沉澱)，以及回收工業區綜合性廢水之可行性。

(2)水樣 CMP 為新竹科學園區某廠之氧化層化學機械研磨廢水(oxide CMP)，水樣目視為乳白色水體，含高懸浮物質，濁度約 110 NTU。CMP 廢水量相當大，且其中的細微顆粒，以傳統混凝方式並不容易去除，故本研究嘗試以薄膜程序來處理及回收。

(3)水樣 TEX 為竹圍工業區內某染整廠之放流水，水質特性含高色度與高導電度，該廠之污水處理流程為：冷卻→中和→接觸濾材式生物處理→PAC、Polymer 化學混凝→沉澱→放流(水樣 TEX)。染整業的廢水量亦相當大，高級處理程序(化學混凝、活性碳吸附、臭氧氧化等)雖然可去除色度，但無法去除導電度，且處理成本較高，然而，薄膜程序可同時去除色度與導電度物質，所以本研究亦採取水樣 TEX 來進行評估。

2. 薄膜

本研究選用兩種不同分子量截留之 UF 膜，分別為 30K 與 50K，材質為 PVDF；而 RO 膜選用 TFC 材質，去鹽率大於 95%。薄膜之基本資料如表 3-2、3-3、3-4。

表 3-2 UF 30K 薄膜基本資料

項目	基本資料
UF 薄膜	廠商
	PVDF
	分子量截留
操作條件	
pH 允許範圍	1-11
允許最大操作壓力	120 psi
最大操作溫度	50 °C

表 3-3 UF 50K 薄膜基本資料

項目	基本資料
UF 薄膜	廠商
	PVDF
	分子量截留
操作條件	
pH 允許範圍	1-13
允許最大操作壓力	90 psi
抗氯性	<50 ppm
最大操作溫度	50 °C

表 3-4 RO 薄膜基本資料

項目	基本資料
RO 薄膜	廠商 材質
	Aspring TFC
Rejection	NaCl $\geq 95+1\%$ MgSO ₄ $\geq 99+1\%$
操作條件	
pH 允許範圍	4-11
允許最大操作壓力	250 psi
最大操作溫度	40 °C

3.2 實驗藥品

實驗中為避免其他離子之干擾，實驗過程之試劑水皆使用超純水，所使用之試藥種類如下：

1. EDTA 二鈉鹽：島久，99.5%。
2. 硫酸鎂(MgSO₄ • 7H₂O)：MERCK，99%。
3. 氯化銨(NH₄Cl)：J.T.Baker，99.8%。
4. 氢氧化銨(NH₄OH)：Ridel-de Haën，99.6%。
5. 硫化鈉(Na₂S • nH₂O)：關東化學，一級試藥。
6. Eriochrome Black T : KOCK-LIGHT。
7. 碳酸鈉(Na₂CO₃)：Ferak，99.5%。
8. 碳酸氫鈉(NaHCO₃)：Ferak，99.5%。
9. 硫酸(H₂SO₄)：Merck，95-97%。
10. 鹽酸(HCl)：Merck，30%。
11. 磷酸(H₃PO₄)：Merck，85%。
12. 溴甲酚綠鈉鹽(Bromcresol green sodium salt)：Ferak，pH 3.8-5.4。

13. 氯鉑酸鉀(K_2PtCl_6)：Ridel-de Haën，99.6%。
14. 氯化亞鈷($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)：Merck，99.0%。
15. 過硫酸鈉($Na_2S_2O_8$)：ACROS，98⁺%。

3.3 實驗儀器與設備

1. 主要實驗儀器

- (1) pH 量測器：SUNTEX 公司，型號 SP701。
- (2) 濁度計：MERK 公司，型號 TURBIQUANT 100IR。
- (3) 火焰式原子吸收光譜儀(AA)：VARIAN 公司，型號 MODEL-220。
- (4) 離子層析儀(IC)：Metrom 公司，型號 730-series(732IC detecter, 709 IC pump, 752 pumpunit, 750 autosampler)。
- (5) 總有機碳分析儀：O.I.Analytical 公司，型號：Model 1010 TOC Analyzer。
- (6) 紫外光線可見光譜儀：HITACHI 公司，型號 U-2001。
- (7) 掃描式電子顯微鏡：HITACHI 公司，型號 S-800。
- (8) 界達電位與粒徑分佈分析儀：MALVERN 公司，型號 Nano ZS(溫度 25°C、溶液為 Water)。
- (9) 原子力顯微鏡(AFM)：Digit Ins 公司，型號 NanoScope SPM。
- (10) 膠體滲透層析儀(GPC)：Shoudex 公司，型號 OHPAK SB-803HQ，包含 ASI Model: 500 pump，SFD RI2000 detector(流速 1 ml/min、溫度 35°C)。

2. 主要實驗設備

- (1) 平板式過濾設備

本研究之實驗室過濾設備採用平板式模組，實驗設備流程如圖 3-2 所示，包含恆溫水槽(YIHDERN BL-720)、高壓幫浦(DARTON LR2459，壓力可達 14 kg/cm^2)、平板式不鏽鋼薄膜模組(訂製品)、壓力計與流量控制閥等。滲透液端與濃縮液端可藉由管線連結，選擇分別收集或循環至進流水槽中。

(2) SDI 量測設備

SDI 設備為訂製品，包含空氣壓縮機、壓力槽、恆壓(30psi)過濾器、 $0.45 \mu\text{m}$ (47mm)濾膜，如圖 3-3 所示。

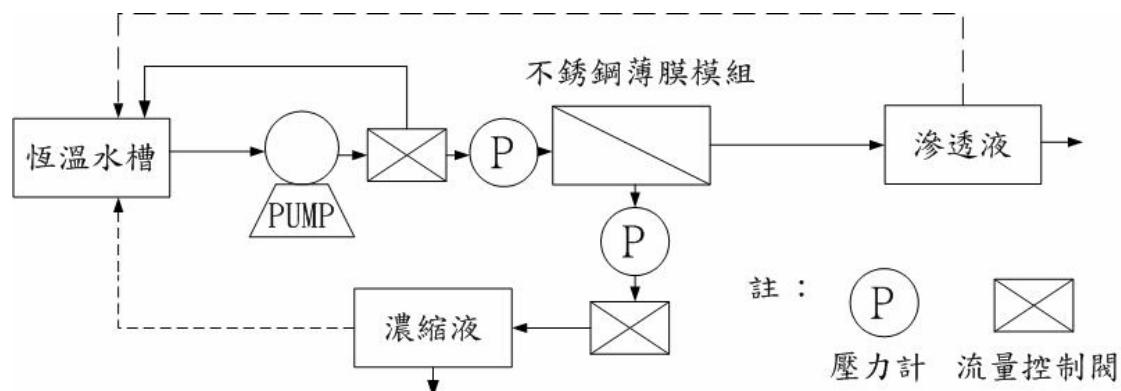


圖 3-2 平板式過濾設備流程示意圖

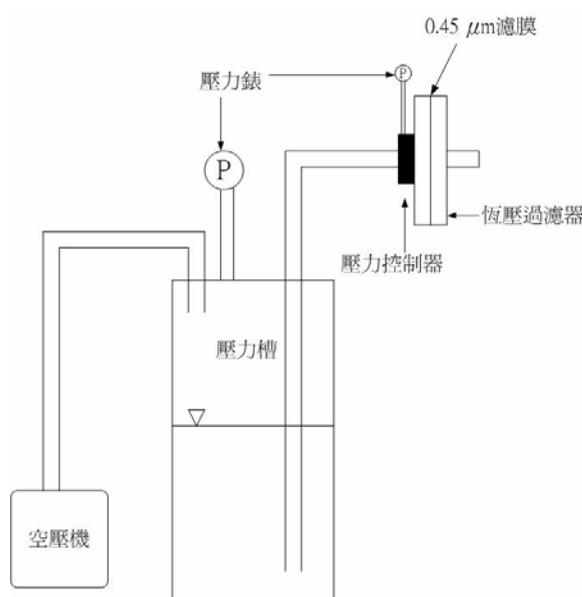


圖 3-3 SDI 設備示意圖

3.4 實驗項目與步驟

1. UF 程序處理工業廢水之探討

將經過 $1\mu\text{m}$ 預濾之 KI2、KI3、CMP 與 TEX 水樣，以 50K 及 30K 之 UF 膜進行過濾實驗。

(1) 飼水水質對滲透液通量之影響：

- a. 將薄膜置於平板過濾器中，利用進流端與濃縮液端之流量控制閥，將操作壓力設定為 1 kg/cm^2 、掃流速度為 0.3 m/s ，對新薄膜在相同操作條件下以純水過濾 24hr ，使薄膜機械性質穩定。
- b. 取 10 升之 KI2 水樣置入進流水槽中，設定溫度 30°C ，待水溫穩定後，開啟幫浦。
- c. 過濾時，滲透液與濃縮液均循環進入進流水槽。
- d. 操作時間 4 小時，並定時紀錄流量之變化，實驗完畢後將使用過之薄膜進行分析。
- e. KI3、CMP、TEX 水樣亦分別使用相同步驟進行實驗。

(2) 飼水水質對滲透液水質之影響：

- a. 同(1)中 a~b 步驟，但另取 500 mL 之水樣保存，分析薄膜之飼水水質。
- b. 過濾時僅濃縮液循環至進流水槽中，滲透液分別收集。
- c. 操作至滲透液量達 6 L (清水回收率 = 積累之滲透液量 / 原進流水槽水量 = 60%) 時停止操作，將薄膜飼水、滲透液進行水質分析，並將滲透液保存作為後續 RO 之飼水。
- d. KI3、CMP、TEX 水樣亦分別使用相同步驟進行實驗。

(3) 清水回收率對滲透液水質之影響：

- a. 同(1)之 a 步驟。
- b. 取 1 升之 CMP 水樣置入進流水槽中，並另取 500 mL 之水樣保存，設定進流水槽溫度 30°C，待水溫穩定後，開啟幫浦。
- c. 過濾時僅濃縮液循環至進流水槽中，滲透液分別收集。
- d. 操作至滲透液量達 200 mL(清水回收率 20 %)時停止操作。
- e. 同上述 a~c 步驟，分別操作至清水回收率達 40 %、60 % 與 80 %。
- f. 將各組之薄膜飼水、滲透液及經過濃縮之飼水進行水質分析。

2. RO 程序處理工業廢水之探討

將經過 1 μm 預濾之 KI2、KI3、CMP、TEX 水樣，以及 UF 實驗第(2)項之滲透液作為薄膜飼水，以 RO 膜進行過濾實驗。

(1) 飼水水質對滲透液通量之影響：

- a. 將薄膜置於平板過濾器中，利用進流端與濃縮液端之流量控制閥，將操作壓力設定為 10 kg/cm²、掃流速度為 0.1 m/s，對新薄膜在相同操作條件下以純水過濾 24hr，使薄膜機械性質穩定。
- b. 取 2 升之 KI2 水樣置入進流水槽中，設定溫度 30°C，待水溫穩定後，開啟幫浦。
- c. 過濾時，滲透液與濃縮液均循環進入進流水槽。
- d. 操作時間 4 小時，並定時紀錄流量之變化，實驗完畢後將使用過之薄膜進行分析。

- e. KI3、CMP、TEX 水樣與 UF 實驗第(2)項之滲透液亦分別使用相同步驟進行實驗。

(2) 飼水水質對滲透液水質之影響：

- a. 同(1)中 a~b 步驟，但另取 500 mL 之水樣保存，後續分析視為薄膜之飼水水質。
- b. 過濾時僅濃縮液循環至進流水槽中，滲透液分別收集。
- c. 操作至滲透液量達 400 mL(清水回收率 20 %)時停止操作，將薄膜飼水、滲透液進行水質分析。
- d. KI3、CMP、TEX 水樣與 UF 實驗第(2)項之滲透液亦分別使用相同步驟進行實驗。

(3) 清水回收率對滲透液水質之影響：

- a. 同(1)之 a 步驟。
- b. 本組實驗水樣使用 CMP 經 UF 批次第(2)項之滲透液，取 1 升之水樣置入進流水槽中，並另取 500 mL 之水樣保存，設定進流水槽溫度 30°C，待水溫穩定後，開啟幫浦。
- c. 過濾時僅濃縮液循環至進流水槽中，滲透液分別收集。
- d. 操作至滲透液量達 200 mL(清水回收率 20 %)時停止操作。
- e. 同 a~c 步驟，分別操作至清水回收率達 40 %、60 % 與 80 %。
- f. 同 a~b 步驟，過濾時濃縮液與滲透液均不循環至進流水槽而分別收集，並量測初始滲透液流量，計算初始之清水回收率(清水回收率=滲透液流量/模組進流量)。
- g. 將各組之薄膜飼水、滲透液及經過濃縮之飼水進行水質分析。

3.5 分析項目及方法

本研究所使用之分析方法，可分為水質分析與薄膜分析，分別彙整於表 3-5 與表 3-6，本節分別將分析之項目彙整，並分別概述其分析的方法或原理。

表 3-5 水樣分析項目與方法彙整

分析項目	分析方法
pH	水中氫離子濃度指數測定方法—電極法(NIEA W424.51A)
總固體物(TS)	水中總溶解固體及懸浮固體檢測方法—103°C ~ 105°C 乾燥(NIEA W210.56A)
濁度	水中濁度檢測方法—濁度計法(NIEA W219.51C)
導電度	水中導電度測定方法—導電度計法(NIEA W203.51B)
色度	水中真色色度檢測方法—ADMI法(NIEA W223.50B)
鹼度	水中鹼度檢測方法-滴定法(NIEA W449.00B)
硬度	水中硬度檢測方法—EDTA滴定法(NIEA W208.50A)
重金屬(鐵、錳)	水中銀、鎘、鉻、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅檢測方法— 火焰式原子吸收光譜法(NIEA W306.52A)
總有機碳分析	使用總機碳分析儀
水中陰離子分析(氯 鹽、硫酸鹽)	使用離子層析儀
界達電位分析	使用界達電位與粒徑分佈分析儀(Zetasizer)
粒徑分佈分析	使用界達電位與粒徑分佈分析儀(Zetasizer)
SDI 量測	參考周珊瑚，2001
有機物分子量分佈	使用膠體滲透層析儀(GPC)

1.水樣分析方法

(1)pH 量測：依據 NIEA W424.51A 方法，測定前先以 pH=7 與

pH=4 之標準液校正，校正後將 pH 計之電極置入水樣中，水樣於室溫或恆溫狀態下即可由 pH 計讀取 pH 值。

表 3-6 薄膜分析項目與方法彙整

分析項目	分析方法
膜面孔徑大小與分佈	使用掃描式電子顯微鏡分析。
膜面電性	量測膜面之流線電位。
膜面親疏水性	使用接觸角量測儀進行分析。
膜面粗造度	使用原子力顯微鏡分析。

(2) 總固體物分析：依據 NIEA W210.56A 方法，將蒸發皿秤重，量取 20 ml 水樣加入蒸發皿中，並將其至入 103~105 °C 烘箱，烘至恆重後再稱蒸發皿重量，則所增加重量除以水樣體積即為水樣之總固體物值。

(3) 濁度分析：依據 NIEA W219.51C 方法，水樣測定前，先以 1000、100、10、0.02 NTU 四種濁度標準液校正，校正後水樣即可進行測定。

(4) 導電度分析：依據 NIEA W203.51B 方法，測定前，需以濃度 1413 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 之標準 KCl 溶液進行校正，校正後以純水將電極沖洗乾淨，將電極置入水樣中，水樣於室溫或恆溫狀態下即可讀取導電度值。

(5) 色度分析：依據 NIEA W223.50B 方法，先以分光光度計量測標準品在 590、540、438 nm 三個波長之透光率，數據換算後得到檢量線後，將樣品測定此三波長透光率，利用檢量線可得色度 ADMI 值。

(6) 鹼度分析：依據 NIEA W449.00B 方法，將水樣以校正過之適

當 pH 計，並使用變色範圍為 pH3.8~5.4 之溴甲酚綠指示劑，在室溫下以標準硫酸滴定樣品，當顏色由黃色變為藍色時，所需要之標準酸當量即為鹼度。

- (7) 硬度分析：使用 EDTA 滴定法，將水樣稀釋後加入緩衝液 1~2 ml，使 pH 值約為 10，再加入 Eriochrome Black T 指示劑 1~2 滴，利用 EDTA 滴定至水樣由紫紅色變為藍色，由 EDTA 滴定量計算可得水樣之硬度。
- (8) 重金屬分析：本研究分析水樣中之鐵與錳兩種重金屬濃度，使用火焰式原子吸收光譜儀分析。樣品分析前，先使用鐵與錳之標準品建立檢量線
- (9) 總有機碳分析：水樣經 $0.45 \mu\text{m}$ 過濾後，利用酸劑(H_3PO_4)與氧化劑($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)將樣品內有機物形成二氧化碳，再利用二氧化碳吸收紅外光的特性，將吸光量值轉換成水中總有機碳濃度。
- (10) 水中陰離子分析：本研究分析之陰離子為氯鹽與硫酸鹽，使用離子層析儀進行分析。基本原理係利用不同離子，在動相(mobile phase)與固相(immobile phase)中，吸附與脫附的速率不同，造成分離的效果，經過標準品建立檢量線後，可得到離子之濃度。
- (11) 界達電位分析：使用儀器 Zetasizer(Nano ZS)進行分析。基本原理將電流通入電泳室，其內水樣的帶電膠體會因電性之吸引力而移動，藉由此移動速率得到界達電位值。
- (12) 粒徑分佈分析：使用儀器 Zetasizer(Nano ZS)進行分析。粒徑分佈測定之基本原理，為流體之光散射會受折射率波動(Fluctuation)影響，而溶液中粒子均會做布朗運動(Brownian

motion)，運動速率與粒子大小有一關係存在，粒子較大者運動速率較慢，較小者則較快，造成擴散係數(Diffusion coefficient)不同。儀器所量測之散射光訊號，可求得粒子之擴散係數，經轉換可得粒子之粒徑。

(13)淤泥密度指數(SDI)測定(周珊瑚，2001)：

A. 試驗步驟：

- a. 量測水溫。
- b. 水樣注入壓力槽，並將 $0.45\mu\text{m}$ 濾膜置入薄膜過濾器中。
- c. 將控制閥打開，當水樣流過薄膜時，將薄膜過濾器傾斜直至將空氣排出。
- d. 調整壓力槽壓力在 $85\sim90\text{psi}$ ，而薄膜過濾器控制在 30psi 。
- e. 放置 500mL 量筒於出水口，量測裝滿所需時間 t_i 。
- f. 於 5 、 10 、 15min 時再各量測裝滿 500mL 所需時間，分別紀錄為 t_5 、 t_{10} 、 t_{15} 。

Note :

- a. 當步驟(5)所需時間過長可改用 250 或 100mL 量筒，則在步驟(6)使用相同量之量筒。
- b. 在整個試驗中，壓力器之壓力需維持在 $30\pm1\text{psi}$ 。

B. 計算

$$SDI_T = \frac{\left[1 - \frac{t_i}{t_f}\right] \times 100}{T}$$

式中：

T：操作時間，通常取 15 分鐘。

t_i ：初始收集 500mL 所需的時間。

t_f ：在經過操作時間 T，收集 500mL 所需的時間。

Note :

假使 $1 - \frac{t_i}{t_f} > 0.75$ 則 T 選用 10 或 5 分鐘。如選用 5 分鐘 $1 - \frac{t_i}{t_f}$ 還

是 > 0.75 則本 SDI 測定不適用。

C. 修正

如果在測定過程中，出水流量形成緩慢滴流(5 秒鐘流出的量少於 15 滴)，使用修正之 SDI：

$$MSDI = \frac{1}{t_E} \times 100$$

式中：

t_E ：為水流變成緩慢滴流所需時間。

(14)有機物分子量分佈：使用膠體滲透層析儀分析，原理係採用膠體物填充管柱將物質分離，當有機物溶液流經管柱時，分子大的物質無法滲入膠體粒子孔隙，而分子小的物質則會滲入膠體粒子孔隙，需經過較曲折的途徑，所以分子大的物質較快流出管柱，分子小的較慢流出，如此達分離之目的。管柱後端連接偵測器，測定分離物質中的有機物含量，通常使用折射率(RI)、紫外光(UV)或紅外光(IR)等偵測器，本研究使用折射率偵測器，可偵測不具有 UV/Vis 光譜吸收之物質。分析樣品前，使用 Shodex 公司之 STANDARD P-82 (polysaccharides) 標準品製作檢量線，分子量大小選擇 400K、200K、50K、20K 及 5K。

2. 膜面分析方法

(1) 薄膜型態與膜面積垢情形：以場發射之掃描式電子顯微鏡觀測，觀察薄膜使用前後之表面型態。薄膜樣品之前處理包含將濾餅沖洗去除與直接乾燥，濾餅沖洗去除後觀測薄膜之膜面，可觀察膜面孔洞之阻塞情形；直接乾燥可保留膜面形成之濾餅，觀測薄膜之正面與剖面結構，可觀察濾餅與孔道之情形。樣品使用真空方式乾燥，剪取適當大小用碳膠帶固定樣品於載坐上，鍍上白金使樣品具導電性後，即可進行觀測。

(2) 膜面電性：膜面電性委託中原大學薄膜中心進行分析，設備主體由兩塊壓克力板所組成，於上、下兩板面上各平貼一薄膜後，兩板中間放置一厚為 0.5mm 之 teflon spacer，該墊片上刨一溝槽作為兩膜面間流體流動孔道，在此流動孔道兩端各放置一 IrO(氧化鋨)電極，以量測施加壓力時流體流經此孔道兩端點間之電位差。設備示意如圖 3-4。當流體流經兩薄膜所形成之流動孔道，類似毛細管內流線電位之推導形式，可解得兩平板間之流線電位與壓降之關係為：

$$\frac{\bar{E}}{\Delta P} = -\frac{D\zeta}{\mu k_m} \left(1 - \frac{1}{\kappa b} \frac{e^{\kappa b} - e^{-\kappa b}}{e^{\kappa b} + e^{-\kappa b}} \right) = -\frac{D\zeta}{\mu k_m} f(\kappa b) \quad (3-1)$$

式中 $f(\kappa b)$ 為修正因子，此處為趨近於 1； k 為溶液電導度；

$D = \epsilon_0 \epsilon_r = 8.85 \times 10^{-12} \times 78.5 = 6.947 \times 10^{-10}$ 為常數； μ 為流體的黏度； ζ

即界達電位； $\frac{\bar{E}}{\Delta P} = -\frac{D\zeta}{\mu k_m}$ 此係依據Helmholtzs-Smoluchowski模式

所得，一般稱 $\frac{\bar{E}}{\Delta P}$ 為流線電位係數。

(3) 膜面親疏水性：薄膜親疏水性由量測膜面接觸來獲得，接觸角委託中原大學薄膜中心進行分析，分析儀器為 FACE Contact Angle Meter CA-D Type。

(4) 膜面粗造度：膜面粗造度由原子力顯微鏡分析，委託中央大學

薄膜中心進行分析，分析原理利用探針之尖端與待測物表面之原子力交互作用，使探針臂產生偏折，偏折量利用雷射量測後，經電腦換算可繪出薄膜原子的三維結構圖。

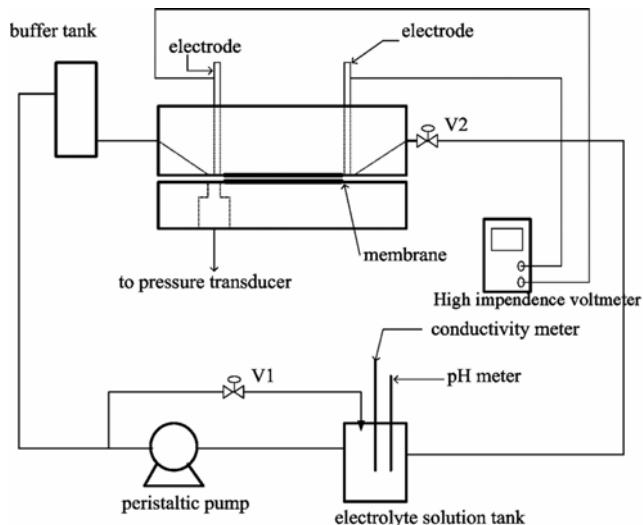


圖 3-4 膜電性量測設備示意圖(許惠如，2001)

第四章 結果與討論

4.1 廢水水質調查分析

一般而言，工業區污水廠二級生物處理之水質並不穩定，尚需透過三級處理來提高處理效率，於正常操作下的放流水水質與水量穩定，應具有回收再利用潛力；CMP 廢水與染整業廢水之水量相當大，且 CMP 廢水中所含的細微顆粒，以傳統方式不易去除；染整業廢水則有高色度與導電度的問題，而薄膜程序可去除之污染物種類，涵蓋各種有機及無機物質，因此，本論文選擇的研究對象包含工業區污水廠二級處理水(KI2)、三級處理水(KI3)、化學機械研磨廢水(CMP)與染整廠三級處理水(TEX)。本節將說明不同水樣的水質特性，並評估其回收再利用之需求。

4.1.1 廢水水質特性

1. 水質分析

(1) 實際放流水與廢水之水質分析結果如表 4-1 所示，KI2 外觀為咖啡色液體，具有高色度與導電度，分別為 443 ADMI 與 4.25 ms/cm，色度值雖然可符合放流水標準，但此殘留色度物質必須予以去除後才能進行回用；而導電度偏高的原因，可能是工業區污水廠納管廢水以染整業大宗有關，文獻(Lin and Chen, 1997; 黃明樟, 2001)調查研究顯示染整業的放流水，其高導電度來自於放流水中殘留許多的陰陽性無機鹽類，此乃染整製程中，添加許多染料、助劑等化學藥劑內含鹽類所造成，一般無

法以化學混凝或生物處理有效去除，再由 -34.23 mV 的界達電位值可知 KI2 的導電度主要以陰性鹽類為主。此外，KI2 之濁度與 SS 值分別為 43.45 NTU 與 30 mg/l，顯示水中有不少的懸浮性物質，而懸浮物質的多寡將影響薄膜程序之負荷，懸浮物質越多，薄膜產生阻塞的機會越大，需要增加反洗的頻率，且薄膜的前處理設備，如本研究之 1 μ m 預濾設備，亦會因此而增加更換頻率，使薄膜程序操作成本增加，且從 SDI 分析，KI2 之 MSDI 值高達 240，顯示有非常高之阻塞趨勢。

表 4-1 不同廢水水質特性

廢水來源	KI2	KI3	CMP	TEX
pH	7.51	7.29	8.2	7.3
濁度(NTU)	43.45	14.63	108	3.87
色度(ADMI)	443	343	-	300
導電度(ms/cm)	4.25	4.32	0.11	4.05
TS(mg/l)	2910	2945	985	2780
SS(mg/l)	30	18	-	12
界達電位(mv)	-34.23	-33.12	-59.19	-2.43
MSDI	240	138	303	136
TOC(mg/l)	24.8	21.8	8.8	12.5

(2) KI3 為 KI2 經過化學混凝沉澱後之排放水，外觀為咖啡色液體，從表 4-1 的比較，顯示 KI2 經三級處理後，濁度與 SS 有明顯的降低，其值分別為 14.63 NTU 與 18 mg/l，色度與 TOC 僅有微幅的去除，分別為 343 ADMI 與 21.83 mg/l，至於導電度

則有增加的現象，此乃三級化學混凝添加混凝劑後增加水中的導電度之故；此外，所減少的 SS 雖使 KI3 較適合以薄膜程序處理，但 MSDI 為 138 仍然偏高，顯示 KI3 尚需要適當的前處理，才能進入 RO 程序中。

(3) CMP 為化學機械研磨廢水，外觀為乳白色液體，濁度與界達電位為 108 NTU 與 -59.19 mV，符合一般 CMP 廢水特性，具有微小顆粒與高界達電位(陳彥旻，2003)。廢水特性與研磨過程中所添加的研磨液有關，研磨液成分主要為 30~100 nm 的微細研磨粉體，可能有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CeO_2 與 W 等物質，其等電點之 pH 值為 SiO_2 ：2~3； Al_2O_3 ：8~9； CeO_2 ：6.5~7；W：2~2.5，而在研磨過程中常需調整研磨液之 pH 值，使界達電位增加，以增加粒子間排斥力(為了避免微粒凝聚，保持研磨液之懸浮穩定性)。上述現象使懸浮微粒不易以混凝沉降處理，所以部分半導體廠也開始利用薄膜過濾處理 CMP 廢水，不僅可減少化學藥劑的使用量，亦可減少處理污泥的成本，與增加水的回收再利用率。

(4) TEX 為單一染整廠，經三級處理後之放流水，外觀為淡藍色，濁度與 SS 值分別為 3.87 NTU 與 12 mg/l，顯示廢水經過良好之固液分離。唯色度與導電度仍高，為 300 ADMI 與 4.05 ms/cm，與文獻(Lin and Chen, 1997; 黃明樟, 2001)分析的結果相似，此結果亦說明為何 KI2 與 KI3 色度與導電度會偏高的原因；至於界達電位為 -2.43 mV，顯示廢水中的染料成份大都不帶電荷，TEX 廢水 MSDI 值仍高達 136，對於薄膜程序仍有很高的阻塞趨勢，所以在進入 RO 程序前，必需要進行前處理，

以確保 RO 滲透液通量不會因阻塞而快速下降。

2. 水樣粒徑分佈分析

本研究所選用四種水樣之粒徑分佈如圖 4-1~4-4 所示，分為強度粒徑分佈與數目粒徑分佈，強度粒徑分佈與數目粒徑分佈的差異，在於強度粒徑分佈的比例，由顆粒所能散射光量的多寡來決定，一般來說大顆粒會散射較小顆粒多的光線，故所佔比例會較多，所以強度粒徑分佈能顯示水中主要顆粒之尺寸，不會因大顆粒數量較少而無法顯現。至於數目粒徑分佈的比例，取決於實際顆粒數目，數目粒徑分佈顯示水體中佔多數之顆粒尺寸。

(1) 圖 4-1 為 KI2 之分析結果，強度粒徑分佈顯示含有三個主要粒徑範圍，分別為 $0.1\sim0.15$ 、 $0.5\sim1.5$ 與 $4\sim5 \mu\text{m}$ 之間，而本研究在廢水進入 UF 程序前會先以 $1\mu\text{m}$ 之過濾器預濾，減少水中之微粒含量，圖 4-1 亦列出經過 $1\mu\text{m}$ 過濾後之粒徑分佈，原水體中 $4\sim5\mu\text{m}$ 的微粒已被去除。數目粒徑分佈結果則顯示，水

中 $0.1 \mu\text{m}$ 的微粒佔絕大多數， $0.5\sim1.5$ 與 $4\sim5 \mu\text{m}$ 之間微粒數目不多，經過 $1\mu\text{m}$ 後水中 $4\sim5\mu\text{m}$ 的微粒已被去除。

(2) KI3 之分結果如圖 4-2 所示，呈現 $0.07\sim0.15$ 、 $0.3\sim1.1$ 與 $4.8\sim5.5 \mu\text{m}$ 三種主要的微粒大小，但 $4.8\sim5.5 \mu\text{m}$ 的比例明顯較少，顯示 KI2 經過化學混凝後已去除部份較大的微粒，而在經過 $1\mu\text{m}$ 的預濾後可完全去除 $4.8\sim5.5 \mu\text{m}$ 的微粒。數目粒徑分佈則與 KI2 有相類似結果，以 $0.1 \mu\text{m}$ 的微粒佔絕大多數。

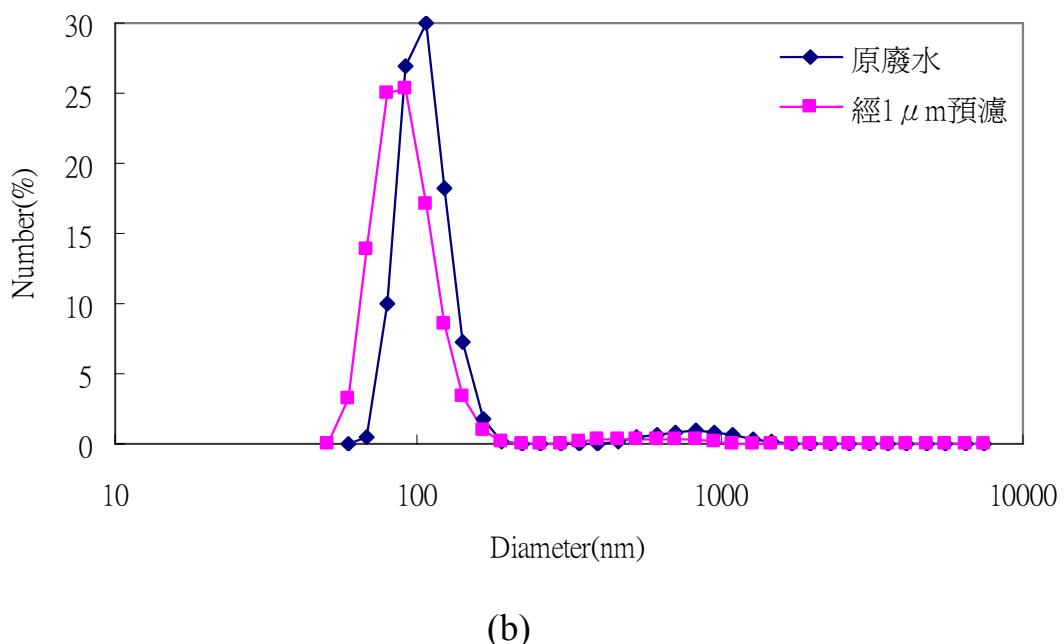
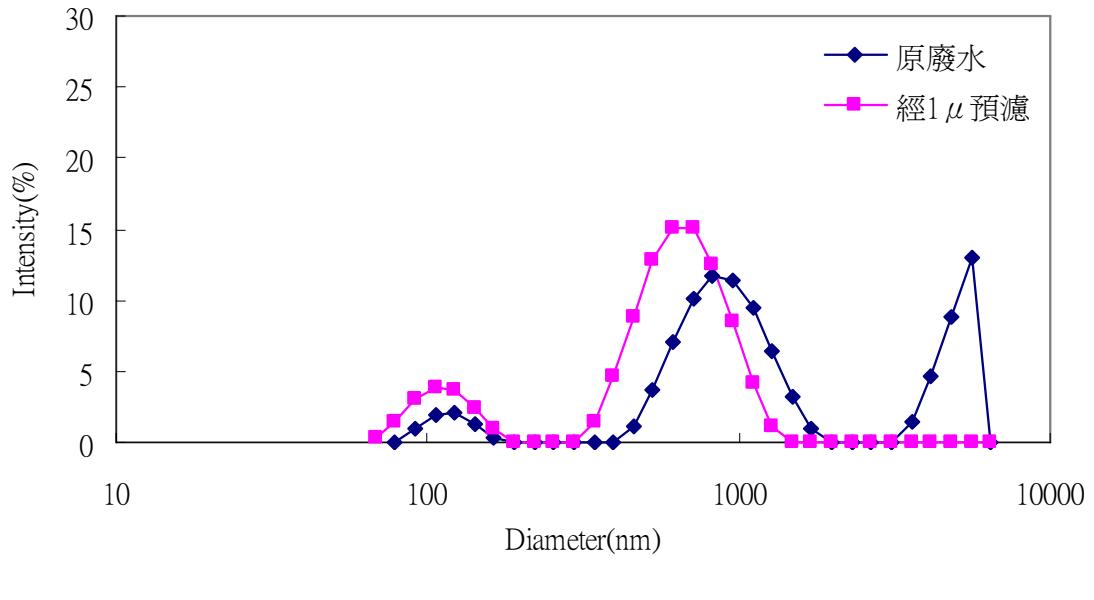
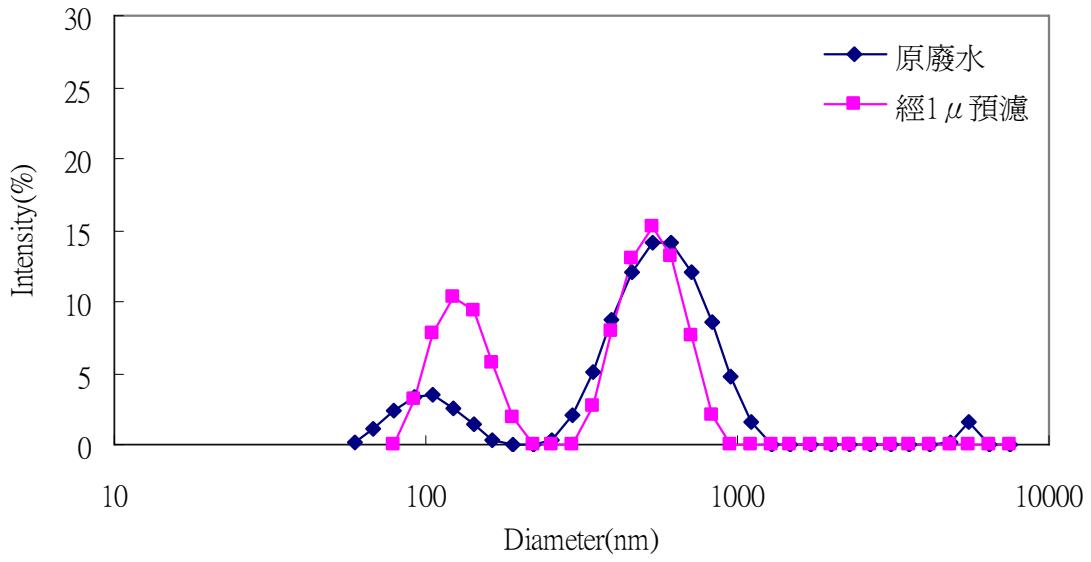
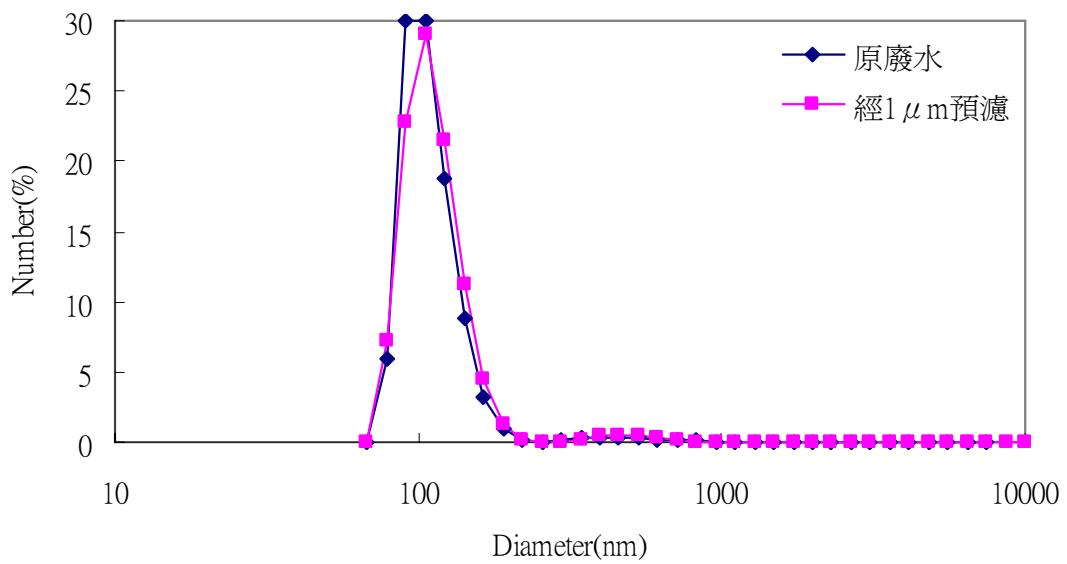


圖 4-1 KI2 之粒徑分析(a)強度粒徑分佈(b)數目粒徑分佈



(a)



(b)

圖 4-2 KI3 之粒徑分析(a)強度粒徑分佈(b)數目粒徑分佈

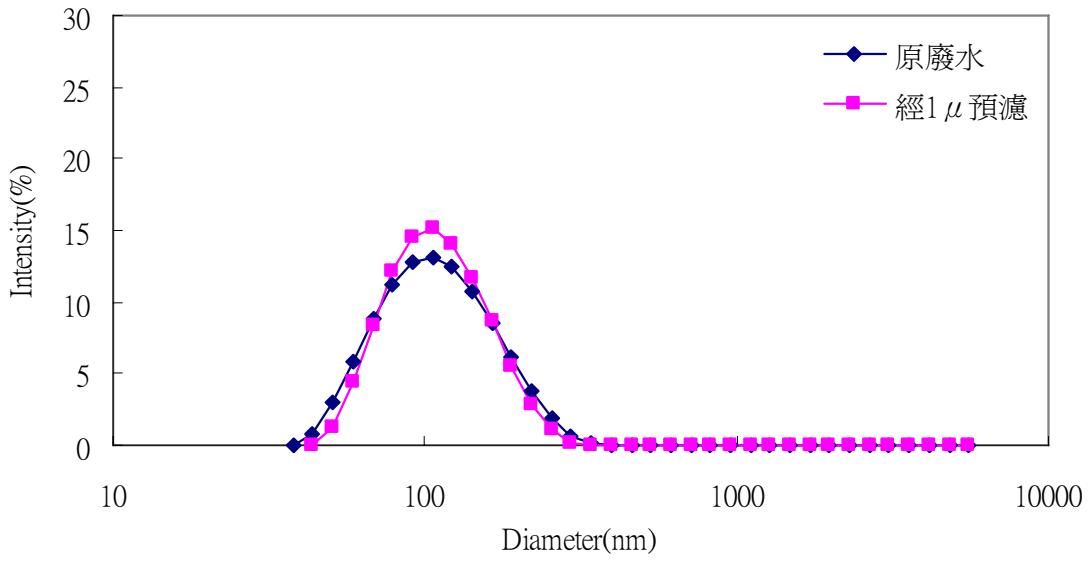
(3) CMP 之粒徑分佈較集中，範圍在 0.04~0.2 μm 之間，主要大小在 0.07 μm 左右，與文獻分析結果類似(曾國祐, 2002)。由於其微粒皆小於 1 μm ，所以 1 μm 過濾對其並沒有效果，過濾前後之粒徑大小沒有明顯差異。CMP 粒徑分析結果如圖 4-3。

(4) TEX 之粒徑分佈如圖 4-4 所示，呈現一較寬廣之分佈，大部分顆粒大小範圍在 0.1~1 μm 之間，在經過 1 μm 過濾後，可去除 4~5 μm 大小的顆粒。數目粒徑分佈有相類似結果，顯示 TEX 主要微粒之大小在 0.1~1 μm 之間。

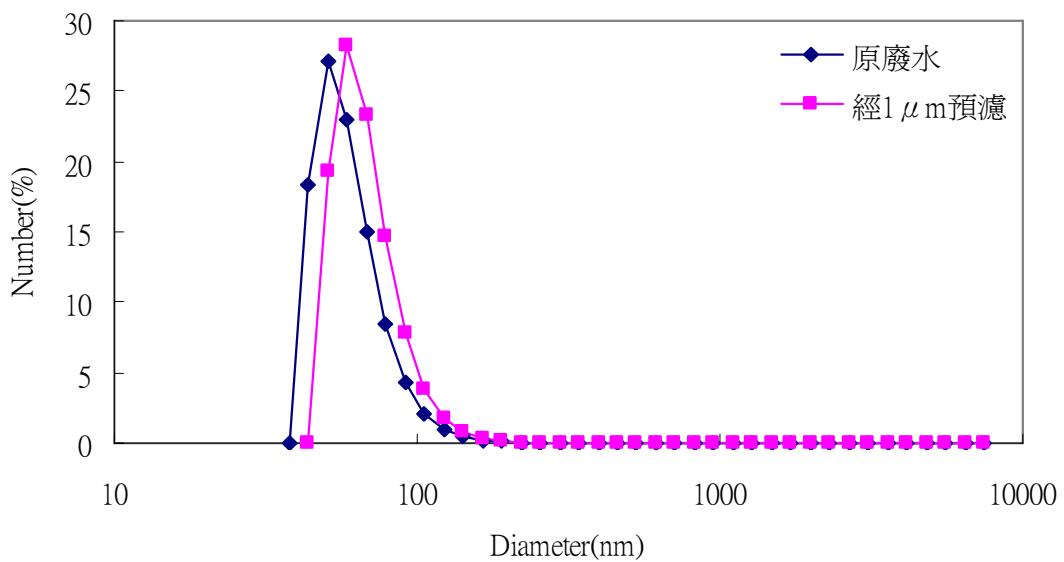
4.1.2 廢水回收再用評析規劃

放流水或廢水要回收至一般工業用途，可初步與自來水標準比較(如表 4-2)，由不符合之水質項目，來決定回收再利用之需求。

1. KI2 之水質與放流水標準比較，懸浮固體物值仍偏高，經過化學混凝處理後，KI3 可符合放流水標準，且對色度值也有降低的效果，但與自來水標準比較，仍有一段差距，特別是濁度、TDS 與色度，而導電度可能由於水中含有大量的鹽類造成，因此硫酸鹽與氯鹽也大幅地超過自來水標準。所以 KI2 與 KI3 水樣進入 RO 程序中，可能會因高濁度，而使薄膜快速阻塞，必須要考量前處理，所以本研究以 UF 作為 RO 之前處理，UF 可去除水中微粒與部分有機物，而 RO 可去除水中導電度與色度，以使滲透液水質符合用水標準。

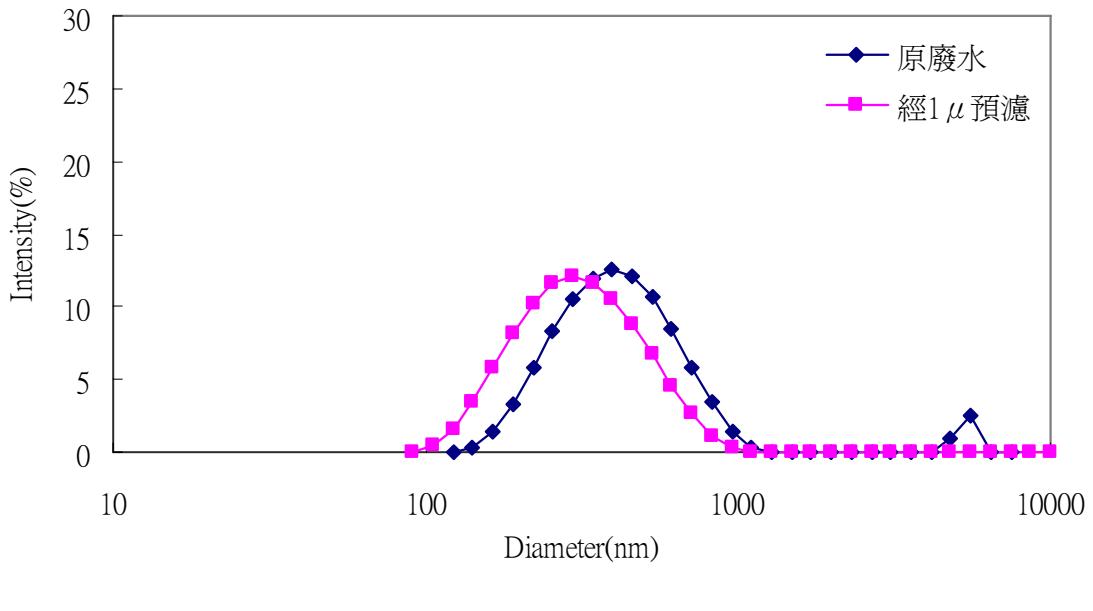


(a)

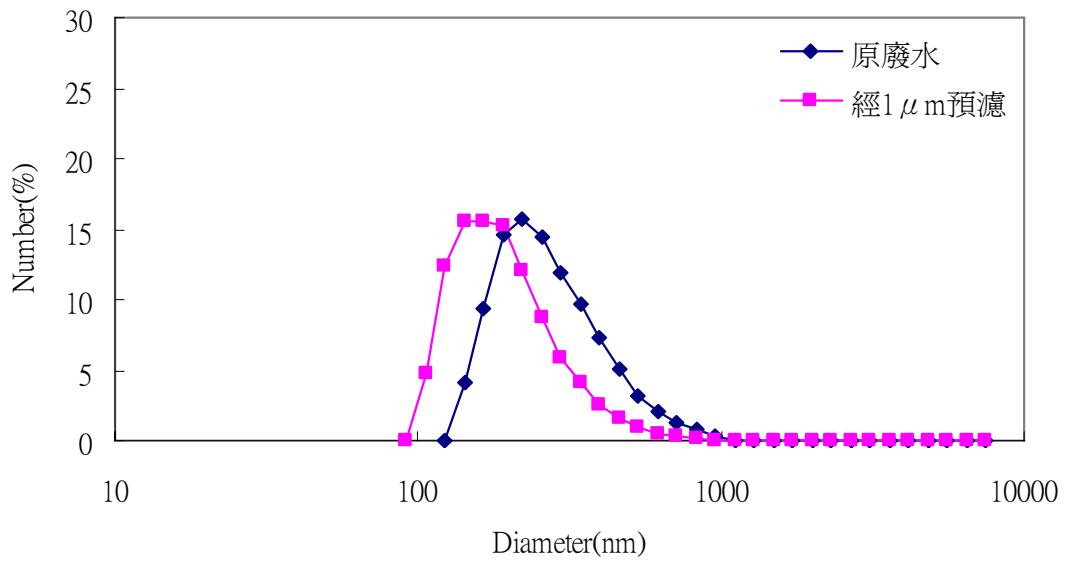


(b)

圖 4-3 CMP 之粒徑分析(a)強度粒徑分佈(b)數目粒徑分佈



(a)



(b)

圖 4-4 TEX 之粒徑分析(a)強度粒徑分佈(b)數目粒徑分佈

2. CMP 之水質與自來水標準比較，僅有 TDS 與濁度偏高的問題，應該皆與水中所含 40~100 nm 之研磨粉體有關，因此以 UF 程序處理後之滲透液，水質項目應該可符合自來水標準，可用至一般的工業用途，如進一步以 RO 程序處理，滲透液可回收至要求更高的工業用途，例如製程用水或鍋爐用水等。
3. TEX 與自來水標準相比，則有導電度與色度的問題，直接使用 RO 程序，即可同時處理溶解性鹽類與色度物質，但如前節所述，TEX 水樣之 MSDI 值仍偏高，必須進行前處理，所以本研究仍藉由 UF 程序為前處理，降低水中顆粒性物質與大分子有機物，來減緩 RO 膜的阻塞問題。

表 4-2 廢水水質與用水標準

水質項目	KI2	KI3	CMP	TEX	放流水 標準	自來水 水質標 準
pH	7.51	7.29	8.2	7.3	-	6.5~8.5
導電度 (ms/cm)	4.25	4.32	0.11	4.05	-	-
COD(mg/L)	-	-	-	-	100	-
BOD(mg/L)	-	-	-	-	30	-
TDS(mg/L)	2880	2927	985	2768	-	800
TSS(mg/L)	30	18	-	12	30	-
濁度(NTU)	43.45	14.63	108.00	3.87	-	4
色度 (ADMI)	443	343	-	300	550	15
硬度(mg/L) as CaCO ₃)	57.6	63.9	10.2	69.6	-	500
鹼度(mg/L) as CaCO ₃)	170	158	23	223	-	-
氯鹽(mg/L)	866.3	819.0	1.9	464.6	-	250
硫酸鹽 (mg/L)	909.8	844.7	13.5	1047.5	-	250
鐵(mg/L)	0.05	0.03	0.21	0.01	-	0.3
錳(mg/L)	0.17	0.15	0.01	0.03	-	0.05
備註	-	-	-	-	92 年 標準	

-不符合自來水標準之項目。

4.2 薄膜特性

1. 膜面電性

膜面電荷大多以流線電位法量測，該電位的產生乃基於以機械壓力迫使流體通過毛細孔道時，孔壁附近電雙層內之淨電荷伴隨流體流動，為平衡這些伴隨流體運動而產生之電流，孔道兩端會誘導出一電位，產生一反向電流，使整個系統之淨電荷通量為零，以維持電中性，則該電位稱為流線電位（streaming potential）。而一般影響膜面電荷的參數有溶液之離子強度(濃度)、pH 及離子種類(許惠如, 2001)。

表 4-3 為本研究所使用薄膜之界達電位與 pH 之關係，均顯示隨著 pH 值的增加，膜面的負電性會隨之增加，且由 4.1 節之水質分析結果，四種水樣之 pH 值範圍在 7.3~8.2 之間，則薄膜在過濾時，膜面會呈負電性。文獻指出，膜面的負電性，通常由於表面之官能基造成，可減緩飼水中所含負電性物質造成的阻塞，且可增加溶解性鹽類的去除率(Bellona *et al.*, 2004)。

表 4-3 薄膜界達電位與 pH 之關係

PVDF UF 30K		PVDF UF 50K		TFC RO	
pH	Zeta(mV)	pH	Zeta(mV)	pH	Zeta(mV)
10.15	-45.18	10.08	-20.29	10.32	-32.25
6.93	-40.06	6.98	-16.09	7.16	-26.91
5.82	-28.83	5.88	-14.77	5.85	-12.2
4.15	-20.91	4.08	-11.07	4.07	19.13

2. 膜面接觸角

材料表面之氣、液、固三相達到力平衡之後（圖 4-5），稱液固接觸面上之夾角 θ ，為此液體對固體的接觸角。若以水做測試液，則接觸角越小膜面越親水，反之，接觸角越大則表示越疏水(王潔瑩，2004)。由表 4-4 膜面接觸角量測結果，顯示本研究所選用之薄膜均為疏水性，可使薄膜對於疏水性物質的去除率增加，且膜面可吸附的物質量也會較親水性的薄膜多(Bellona *et al.*, 2004)。

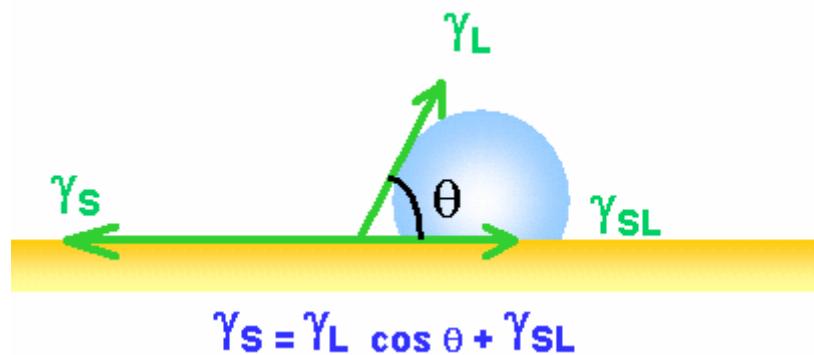


圖 4-5 氣液固三相之力平衡示意圖(王潔瑩，2004)

表 4-4 膜面接觸角量測結果

Sample	water contact angle(°)
PVDF UF 30K	72.3 ± 1.8
PVDF UF 50K	59.6 ± 1.7
TFC RO	78.4 ± 1.3

3. 膜面 SEM 分析

圖 4-6 為未使用之 UF 薄膜 SEM 觀測結果，在 50000 倍率下觀測，UF 50K 薄膜的孔徑與型態可以被清楚顯現，尺寸範圍約在 10~40 nm，膜面呈現出相當平整的情形。於相同倍率下，UF 30K 薄

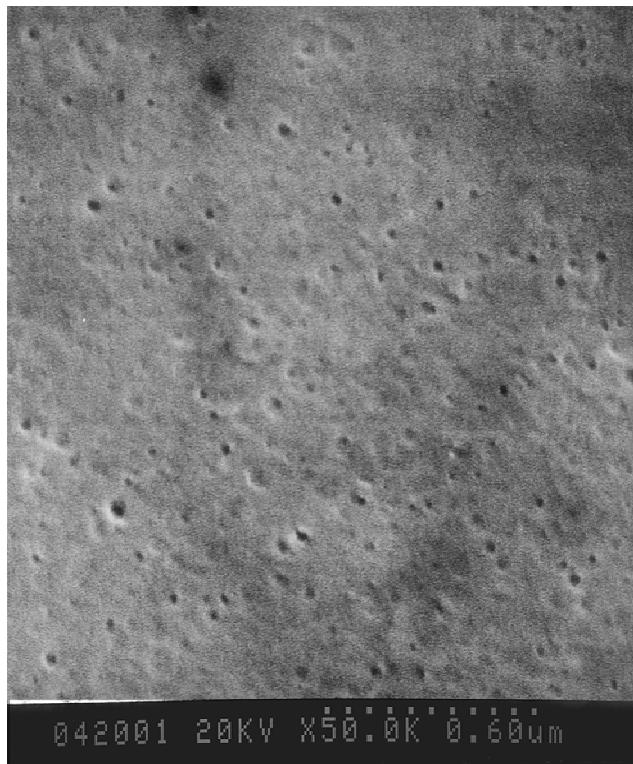


圖 4-6 未使用過之 UF 50K 薄膜正面 SEM 觀測結果

膜則無法顯示膜面孔洞的情形，所以本文未將觀測結果列出，但由於其分子量截留之能力，故可推測其孔洞應小於 UF 50K 之薄膜，尺寸應小於 10 nm。至於 RO 膜的部分，亦無法觀測出孔洞的大小，由於 RO 與 UF 材質不同，RO 表面顯現與 UF 膜有不同的結構，因而具有不同起伏而粗造的表面，於薄膜製造技術的發展中，為了使 RO 程序在低壓操作時，也有較大的滲透液通量，方法之一即為增加薄膜之表面積，而此種粗造的結構可增加薄膜之表面積，所以圖 4-7 所顯現 RO 膜表面的結果，符合其可在低壓操作的特性。

4. 膜面 AFM 分析

圖 4-8 與圖 4-9 為本研究所使用之 UF 薄膜 AFM 觀測結果，UF 50K 與 UF 30K 之粗糙度(方均根值)分別為 11.58 nm 與

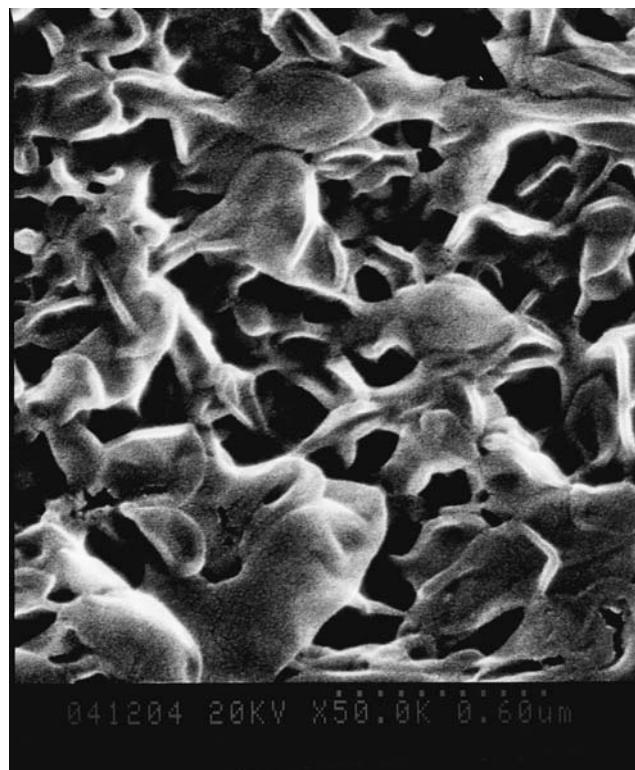


圖 4-7 未使用過之 RO 薄膜正面 SEM 觀測結果

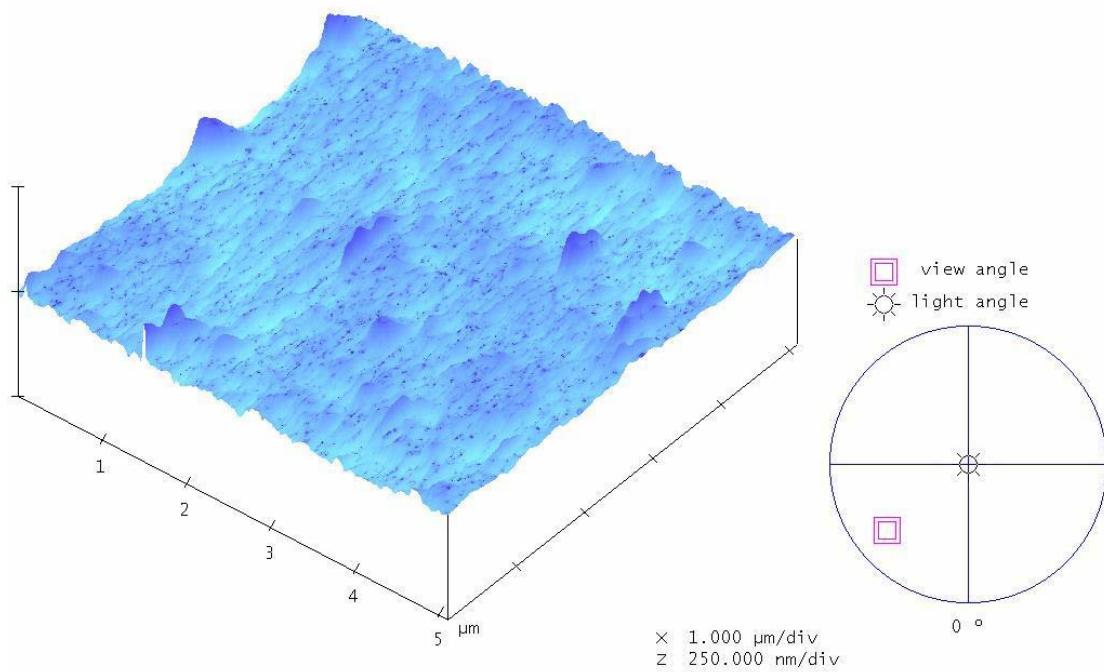


圖 4-8 未使用之 UF 50K 薄膜 AFM 觀測結果(roughness 11.58 nm)

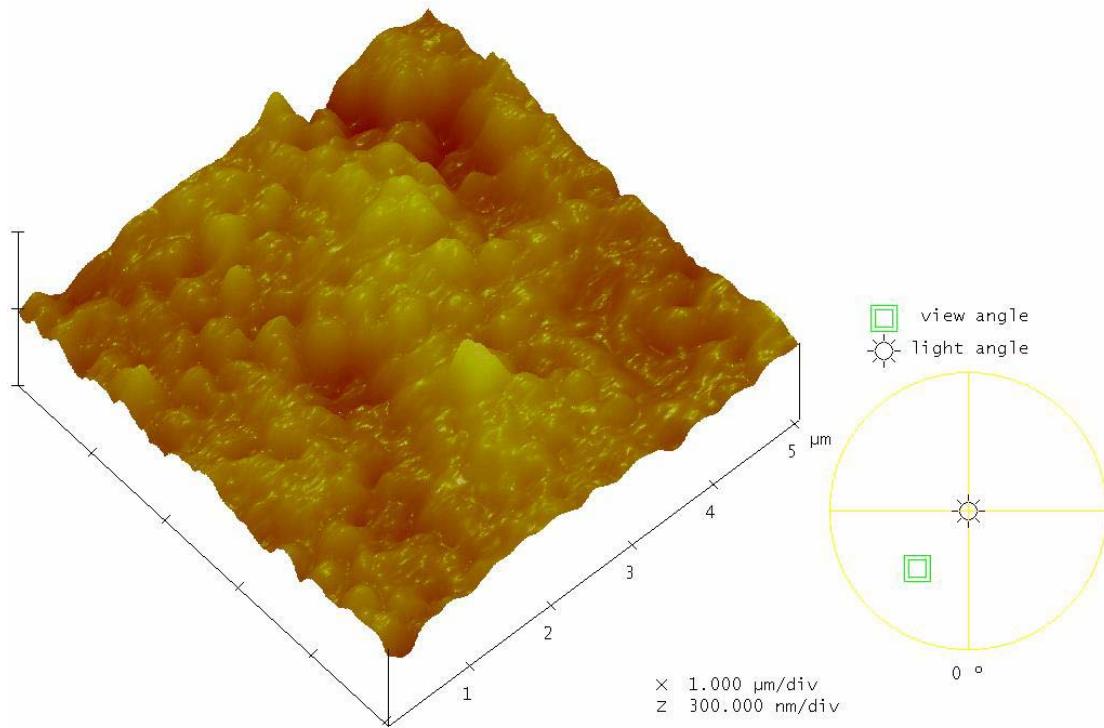


圖 4-9 未使用之 UF 30K 薄膜 AFM 觀測結果(roughness 38.81 nm)

38.81 nm。一般研究認為，於膜面電性、親疏水性與粗糙度等因子中，膜面粗糙度會有最顯著的影響，且粗糙度較大者過濾時，由於顆粒較容易沉積於膜面低凹處(valleys)，會有較大的通量損失，所以後續 UF 過濾水樣時，UF 30K 可能會有較大的通量下降速率(Vrijenhoek, 2001; Hilal *et al.*, 2004)。

未使用過之RO薄膜 AFM 觀測結果如圖 4-10 所示，其粗糙度為 104.44 nm，較 UF 薄膜大上許多，此與 SEM 之觀測結果相符。如與文獻中所使用的 RO 膜比較(Vrijenhoek, 2001)，文獻中所使用兩種 CA 材質的 RO 膜，粗糙度分別為 33.4 與 52.0 nm，於約 17 kg/cm² 操作壓力與 NaCl 濃度等於 2900 mg/l 的條件下，初始滲透液通量約為 50 l/m²-hr；而本研究相類似濃度的水樣為 KI2，於 10 kg/cm² 的操作壓力下，初始滲透液通量也接近 50 l/m²-hr，顯示本研

究之 RO 膜，可於較低的壓力操作時，也保有良好的滲透性，原因則與前述相同，由於粗糙的結構，可使薄膜有較大的過濾面積，所以使本研究 RO 膜之粗糙度，較文獻中大上許多。

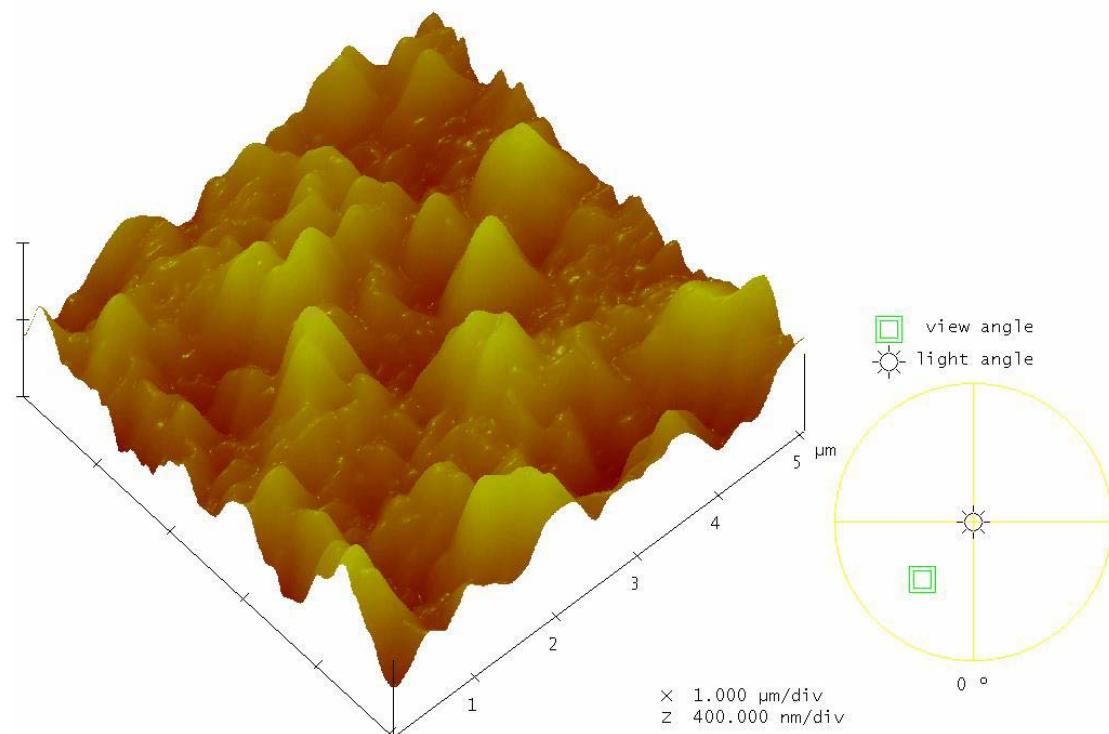


圖 4-10 未使用之 RO 薄膜 AFM 觀測結果(roughness 104.44 nm)

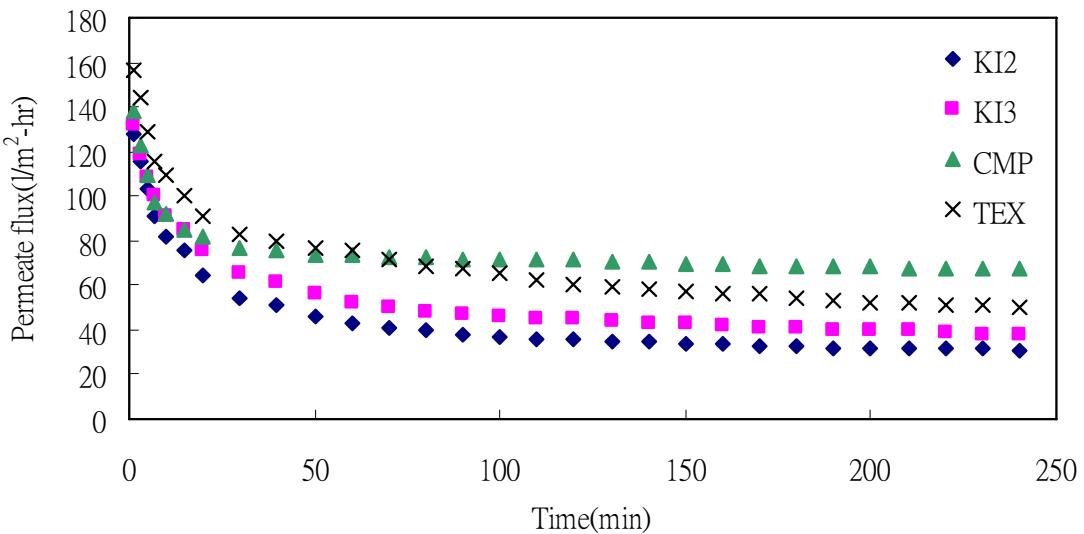
4.3 UF 薄膜程序處理工業廢水之探討

UF 程序主要可去除水中膠體物質與大分子的有機物，且由於其屬於多孔性薄膜，過濾機制應以篩除為主。本研究使用 UF 程序作為後續 RO 程序的前處理，故 UF 的操作效率對 RO 會有很大的影響，本節分別針對 UF 程序之操作特性、阻塞機制與滲透液水質等加以討論。

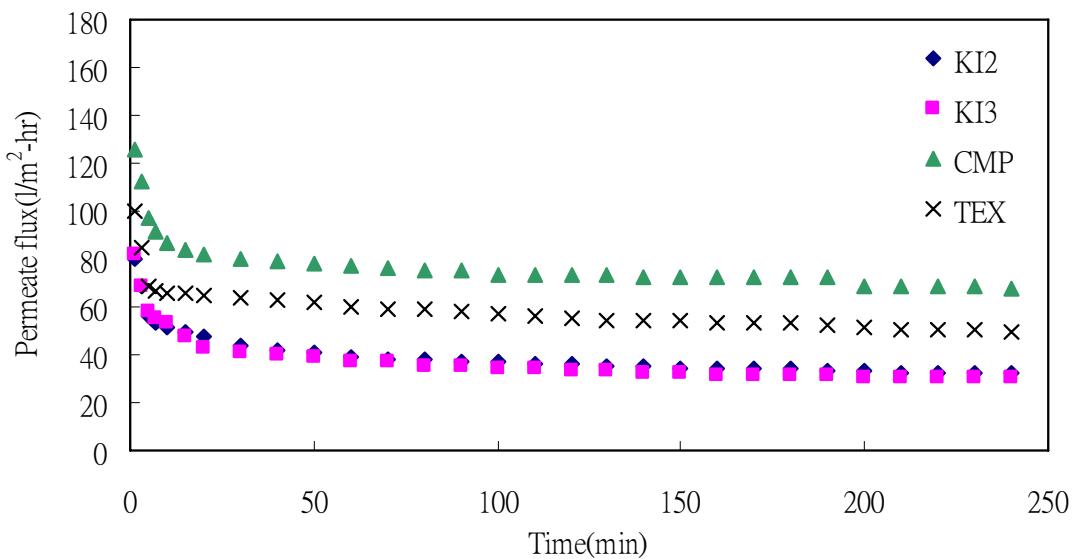
4.3.1 飼水水質對於 UF 滲透液通量之影響

圖 4-11 為以 50K 及 30K 薄膜處理四種不同水樣之滲透液通量隨時間之變化情形。50K 薄膜過濾之結果，顯示在初始 1 分鐘之滲透液通量，KI2、KI3、CMP 與 TEX 分別為 127、131、137 及 156 l/m²-hr，初期通量有快速下降趨勢，至操作時間 20 分鐘後通量下降趨勢變得較緩和，當到達操作時間 240 分鐘時，KI2、KI3、CMP 與 TEX 之通量分別為 31、33、67 及 50 l/m²-hr，可初步比較不同水樣對於薄膜之阻塞趨勢。而 30K 薄膜也有相類似的結果，滲透液通量一開始隨時間快速下降，操作 20 分鐘後下降趨勢減緩，至操作時間達 240 分鐘時，水樣 KI2、KI3、CMP 與 TEX 之通量分別為 32、30、67 及 49 l/m²-hr。

50K 與 30K 之薄膜過濾時，皆顯示滲透液通量在一開始快速下降，操作一段時間後趨於緩和，這個現象符合典型薄膜過濾之滲透液通量隨時間變化情形，如圖 2-6 所示，將通量變化分為三個區間，初期之滲透液通量隨時間快速下降，因為顆粒在膜孔中阻塞(pore blocking)，使有效過濾面積減少；當濾餅漸漸在膜面形成(cake formation)，使膜面的水力阻抗增加，造成滲透液通量隨時間緩慢下



(a)



(b)

圖 4-11 (a)UF 50K(b)UF 30K 薄膜處理不同

廢水之滲透液通量隨時間變化

(操作壓力 1 kg/cm^2 ；掃流速度 0.3 m/s)

降；最後滲透液通量達到一穩定的狀態，不會隨時間變化。然而，滲透液通量要達到穩定的狀態，必須要在壓力足夠高與飼水濃度足夠低下，長時間的操作才可以被觀察到，所以本實驗至操作時間後期，雖然通量下降已經非常小，但還是無法達到穩定狀態。

由圖 4-11 結果僅能觀察通量變化趨勢與比較操作時間內之滲透液通量大小，尚無法以量化方式比較通量下降趨勢，與了解不同水質使通量下降的機制，所以後續分別利用 Relaxation 模式、Hermia 模式與阻力串聯模式來模擬 UF 過濾實驗結果，可以比較不同水樣的阻塞趨勢、評估 UF 薄膜阻塞機制與特性。

4.3.2 由模式模擬探討飼水水質對滲透液通量之影響

1. Relaxation model

當 UF 過濾尚未達一穩定狀態時，可以使用 Relaxation 模式加以模擬，Relaxation 模式為操作時間(t)與滲透液通量(J)來描述的一個動力方程式，如 2-7 式之關係。如果令 $J_{(t)}\Big|_{t=0} = J_0$ ，將 2-7 式對時間積分可得 4-1 式或 4-2 式的關係。

由 3-1 式的關係，將 UF 過濾實驗數據繪製 $\ln\left(\frac{J - J_\infty}{J_0 - J_\infty}\right)$ 對操作時間的關係作圖，如圖 4-12 所示，圖中關係可迴歸得到一直線斜率，則由 3-1 式的關係， $t_0 = \frac{1}{\text{迴歸線之斜率}}$ 。由此方法，可求出不同水樣在 Relaxation 模式中的時間常數 t_0 ，配合 3-2 式關係，可求出滲透液通

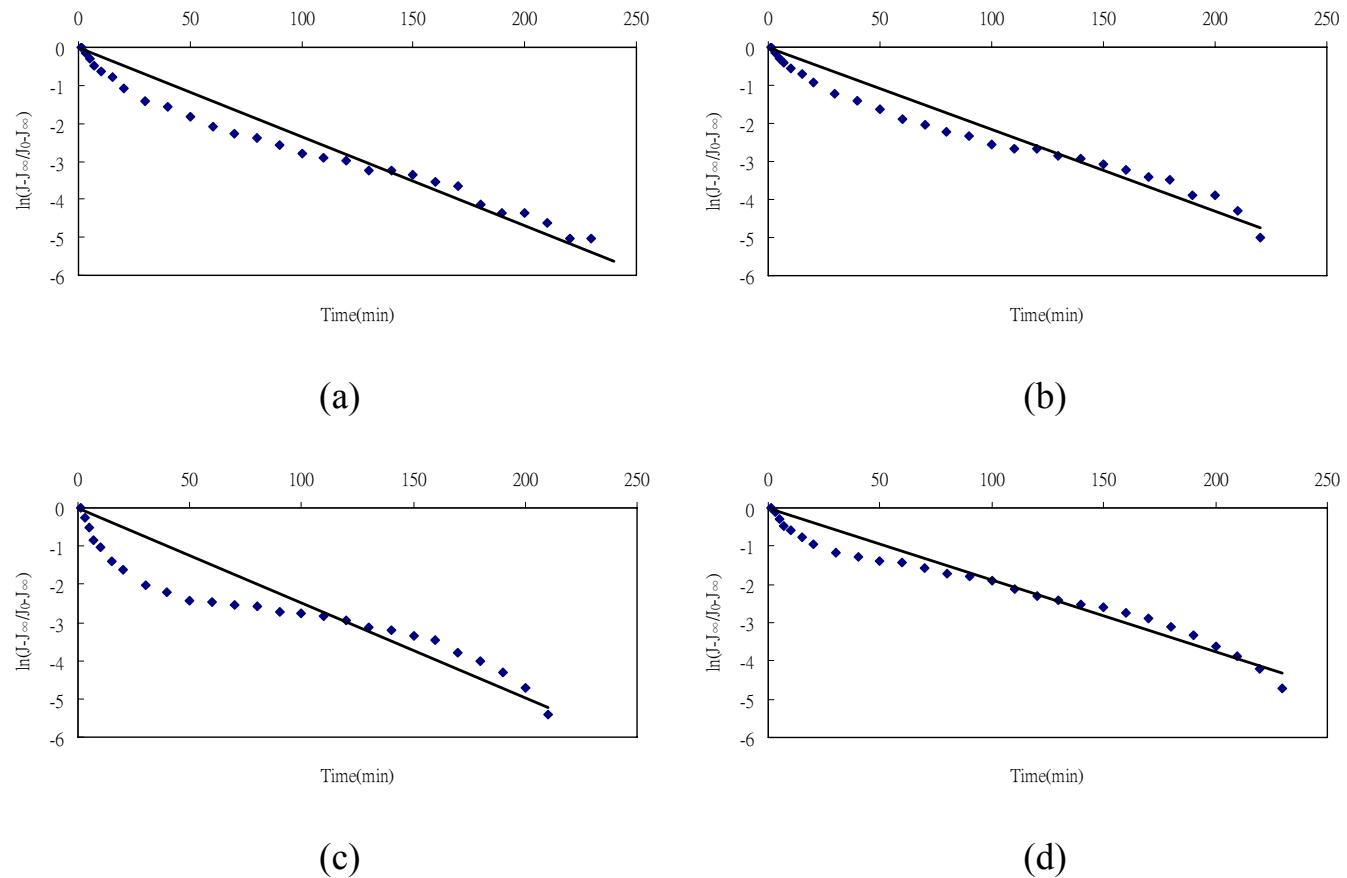


圖 4-12 UF 50K 過濾(a)KI2 (b)KI3 (c)CMP (d)TEX 之 $\ln\left(\frac{J - J_\infty}{J_0 - J_\infty}\right)$ 對操作時間的關係

量對時間變化的模擬線。此外，在估算 t_0 時，如果將過濾時間後期的點忽略不計，所得到的 t_0 代入模式中，可提高模擬值與實際值的相關係數，這應該是由於過濾時間後期，滲透液通量之變化已經很小而接近穩定的狀態，這些數值會使 t_0 放大，造成模擬之滲透液通量下降趨勢減小，使初期的模擬效果不佳。

Relaxation模式之 t_0 及模式擬合之相關係數整理於表 4-5 中，模式模擬結果如圖 4-13~14 所示，由 t_0 的大小可以比較滲透液通量的下降趨勢，意即不同水樣的阻塞趨勢，當 t_0 越大則滲透液通量下降趨勢越和緩，代表阻塞的趨勢越小，若以UF 50K($0.04 \mu\text{m}$)的過濾膜來說，阻塞趨勢： $\text{CMP} > \text{KI2} > \text{KI3} > \text{TEX}$ 。由於 UF以篩除機制為主，故推測影響此阻塞趨勢的主要原因，可能與水體中微粒之粒徑分佈有關，文獻(Renbi and Leow, 2002; Bruggen *et al.*, 2004)指出，當薄膜孔徑與水中微粒大小相似時，薄膜有最差的滲透性，且越微小的顆粒對薄膜阻塞，與滲透液通量的損失影響越大。如將表 t_0 值對照UF飼水之粒徑分佈(圖 4-15)，水樣中所含微粒大小 $\text{TEX} > \text{KI3} > \text{KI2} > \text{CMP}$ ，顯示所含顆粒越小，且越接近薄膜之孔徑時，所造成薄膜阻塞趨勢越大。然而，UF 30K 過濾顯示 t_0 值間的差異不大，且對於 CMP 與 TEX 的相關係數較低，阻塞趨勢以CMP廢水較顯著外，其餘三種廢水對UF 30K 之阻塞趨勢約略相同。此外，如比較相同水樣於不同孔徑大小的滲透液通量下降趨勢，可發現除CMP外，UF 30 K皆有較小的 t_0 ，表示其有較大的下降趨勢，推測這個現象由於UF 30K之膜面粗糙度較大所造成，因為較粗糙的膜面，會使顆粒容易堆積在膜面低凹處，使滲透液通量下降趨勢增加。

相關係數的分析結果顯示，使用 Relaxation 模式來模擬 UF 過濾實際廢水，還是有部分水樣之相關係數較小，以 UF 50K 之模擬結

果而言，雖然相關係數高達 0.94 以上，但對於 TEX 之模擬結果有明顯的偏差，顯示 Relaxation 模式中，僅以單一時間常數來模擬 UF 過濾的方式，無法完全適用於模擬 UF 不同階段的過濾行為，且對於不同孔徑或不同飼水之模擬效果也不同，所以在使用此模式時必須考量其是否適用，由圖 4-13~14 之擬合結果，Relaxation 模式並不適用於模擬 TEX 水樣，且對於 UF 30K 之模擬效果較差，必須考量不同階段之阻塞模式，分別加以模擬。

表 4-5 Relaxation 模式之 t_0 及模式模擬的相關係數

過濾膜	水樣	t_0	模擬值與實際值之 R^2
UF 50K	KI2	25.71	0.9753
	KI3	28.73	0.9804
	CMP	12.80	0.9600
	TEX	33.33	0.9497
UF 30K	KI2	17.04	0.9158
	KI3	16.10	0.9413
	CMP	14.90	0.8913
	TEX	16.33	0.7893

2. Hermia model 評估薄膜阻塞機制

Hermia 之薄膜阻塞機制如 2.2.3 節所述，可分為完全阻塞模式(Complete pore blocking, n=2)、標準阻塞模式(Standard pore blocking, n=3/2)、中等程度阻塞模式(Intermediate pore blocking, n=1)與濾餅過濾模式(Cake filtration, n=0)。經由模式的模擬，可判斷不同水體在 UF 過濾時的孔洞阻塞機制。然而，本研究所使用之模組為掃流式，完全孔洞阻塞不可能發生於此系統中(曾國祐, 2002)，故後續模式模擬僅考慮標準孔洞阻塞、中等程度孔洞阻塞與濾餅過濾三種機制。於模式模擬前，可將 2-8 式對時間加以積分整理為 4-3 式：

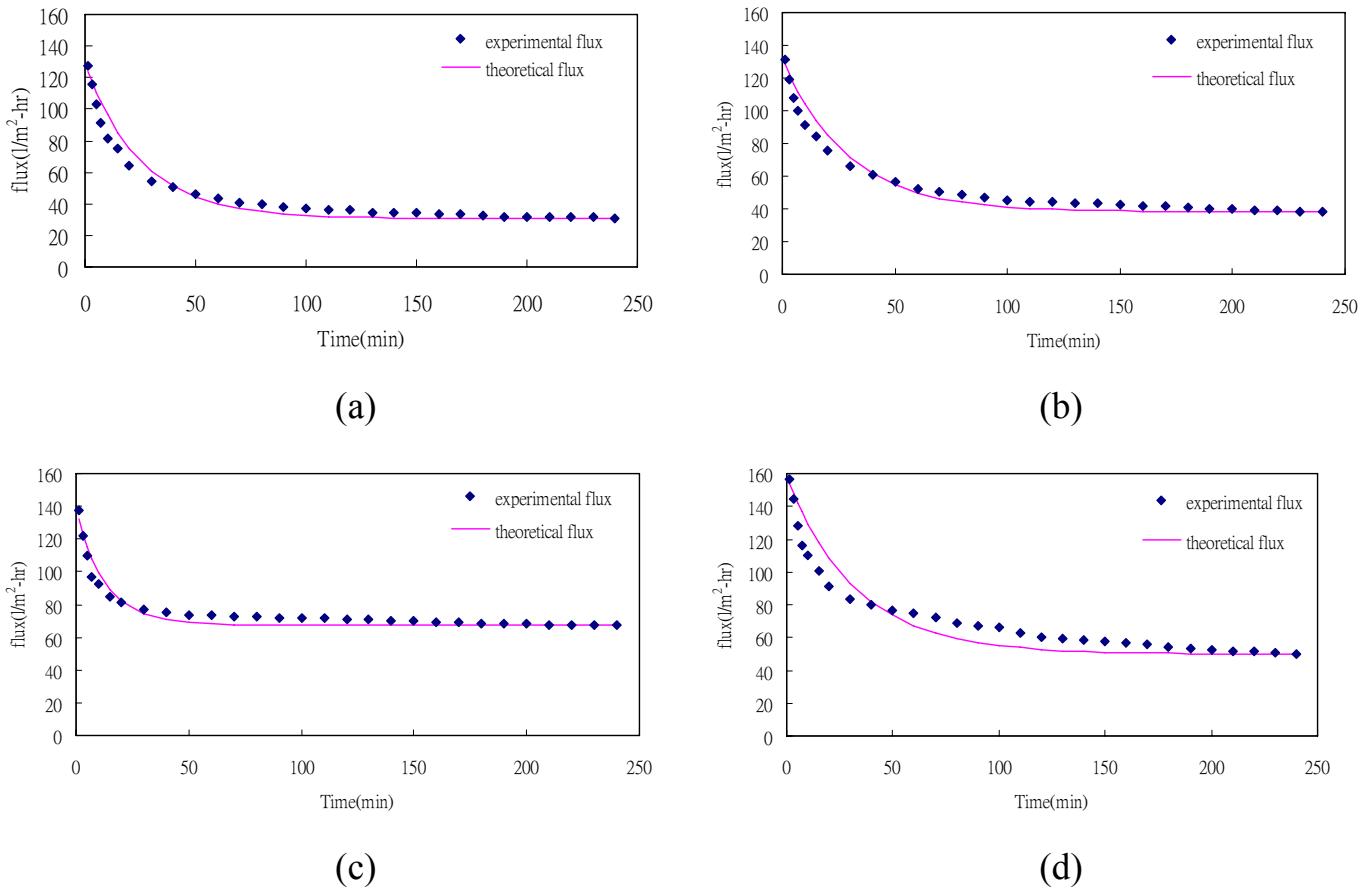


圖 4-13 Relaxation 模式模擬 UF 50K 過濾(a)KI2 (b)KI3 (c)CMP (d)TEX 之結果

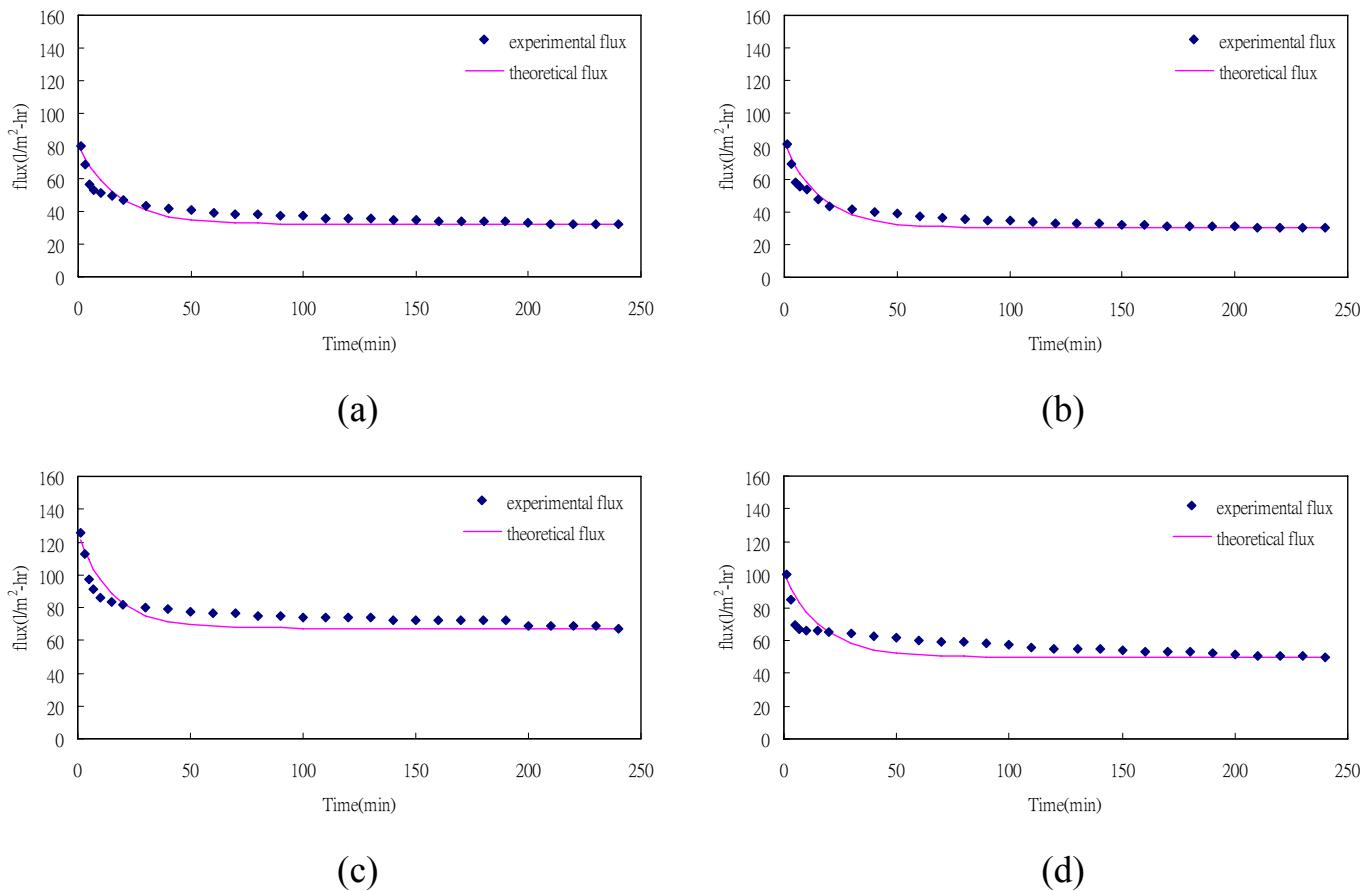
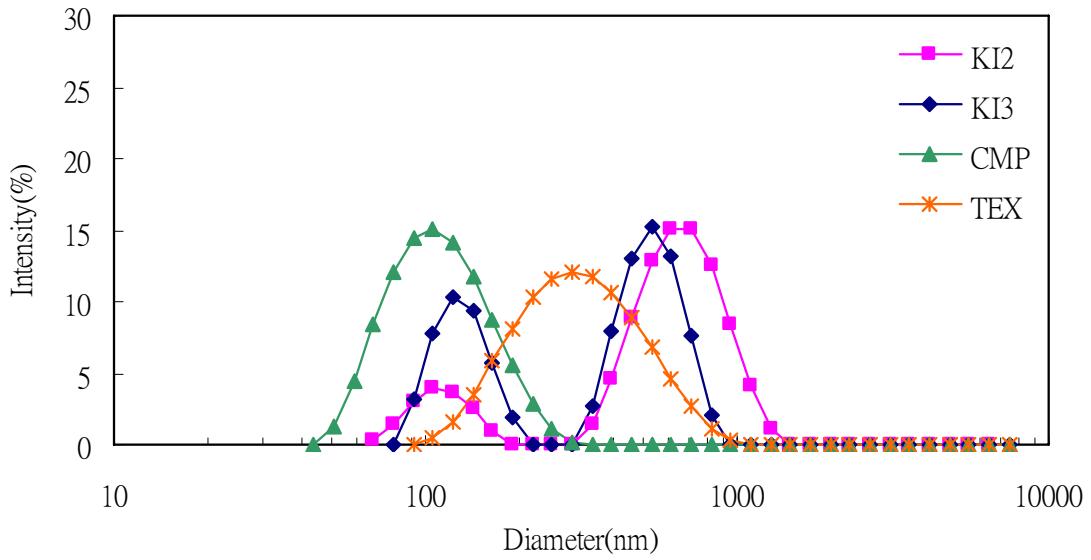
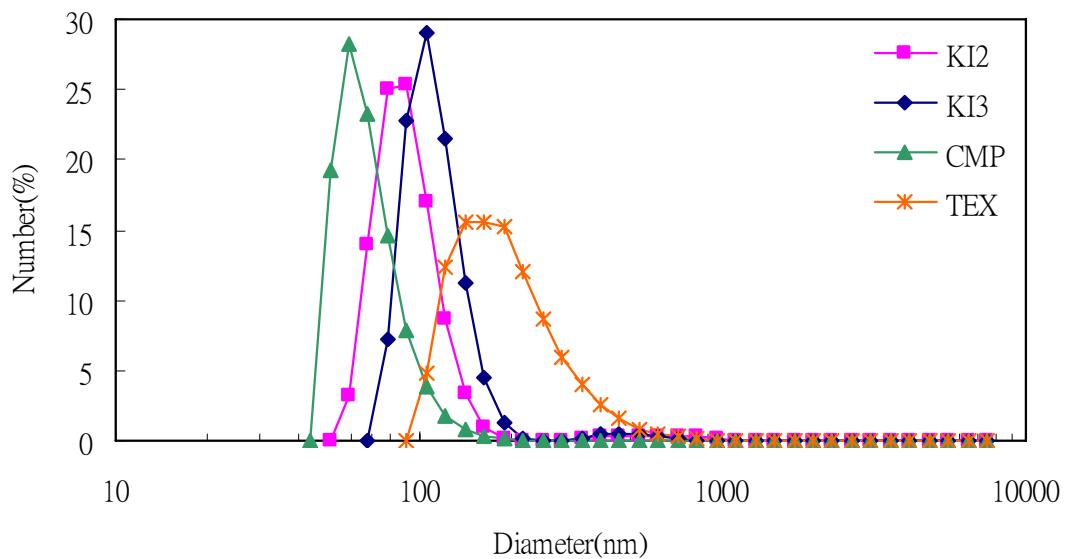


圖 4-14 Relaxation 模式模擬 UF 30K 過濾(a)KI2 (b)KI3 (c)CMP (d)TEX 之結果



(a)



(b)

圖 4-15 UF 飼水之粒徑分析(a)強度粒徑分佈(b)數目粒徑分佈

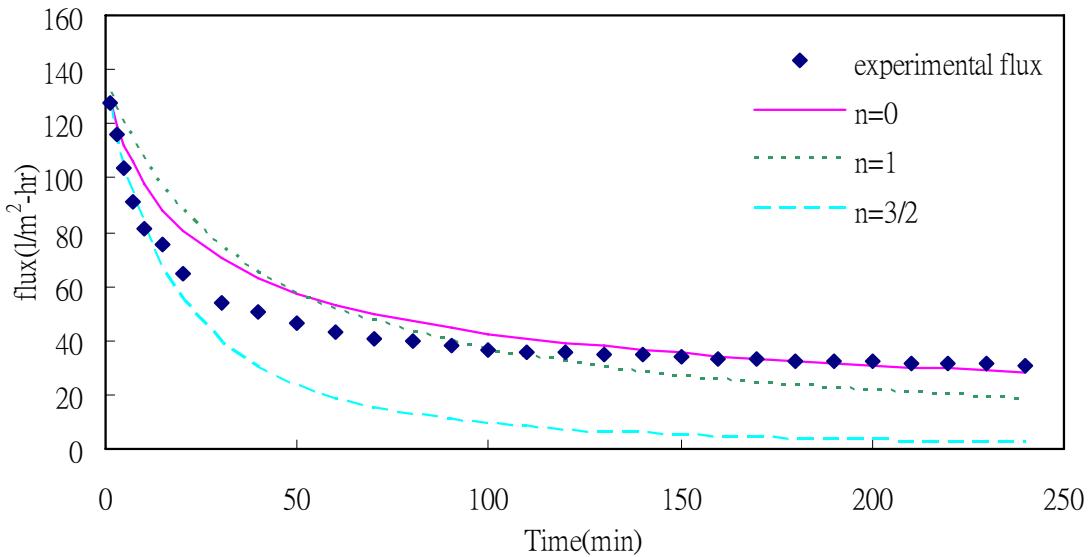


圖 4-16 UF 50K 過濾 KI2 之 Hermia 模式模擬結果

式中： A 為薄膜有效過濾面積。

圖 4-16 UF 50K 過濾 KI2 水樣之 Hermia 模式模擬結果，顯示標準阻塞模式對初期之滲透液通量有較好的模擬結果，而濾餅過濾模式對後期有較好的模擬結果，至於中等程度阻塞模式則無法有良好的模擬。其他水樣也有相類似的模擬結果，將結果表示於附錄一中。由 Hermia 模式擬合的結果，推測在 UF 過濾初期以標準阻塞模式為主，至濾餅形成後，再以濾餅過濾模式進行，故本研究嘗試以此兩種模式組合，分段模擬滲透液通量之變化。過濾初期假設為標準阻塞，則 $J_{(t)}^{-0.5} - J_0^{-0.5}$ 對操作時間有線性關係，如圖 4-17 所示，在 $J_{(t)}^{-0.5} - J_0^{-0.5}$ 與操作時間之線性關係改變時，視為阻塞機制已改變，由此時間點為區隔，分別以標準阻塞模式與濾餅過濾膜式模擬，結果可得到相當接近實際值的模擬結果，如圖 4-18~19，由模擬得到的 k 值與相關係數可整理如表 4-6，後續以 SEM 觀測來驗證薄膜的過濾模式。

UF 50K 過濾 KI2 水樣前後之薄膜剖面 SEM 分析結果如圖 4-20

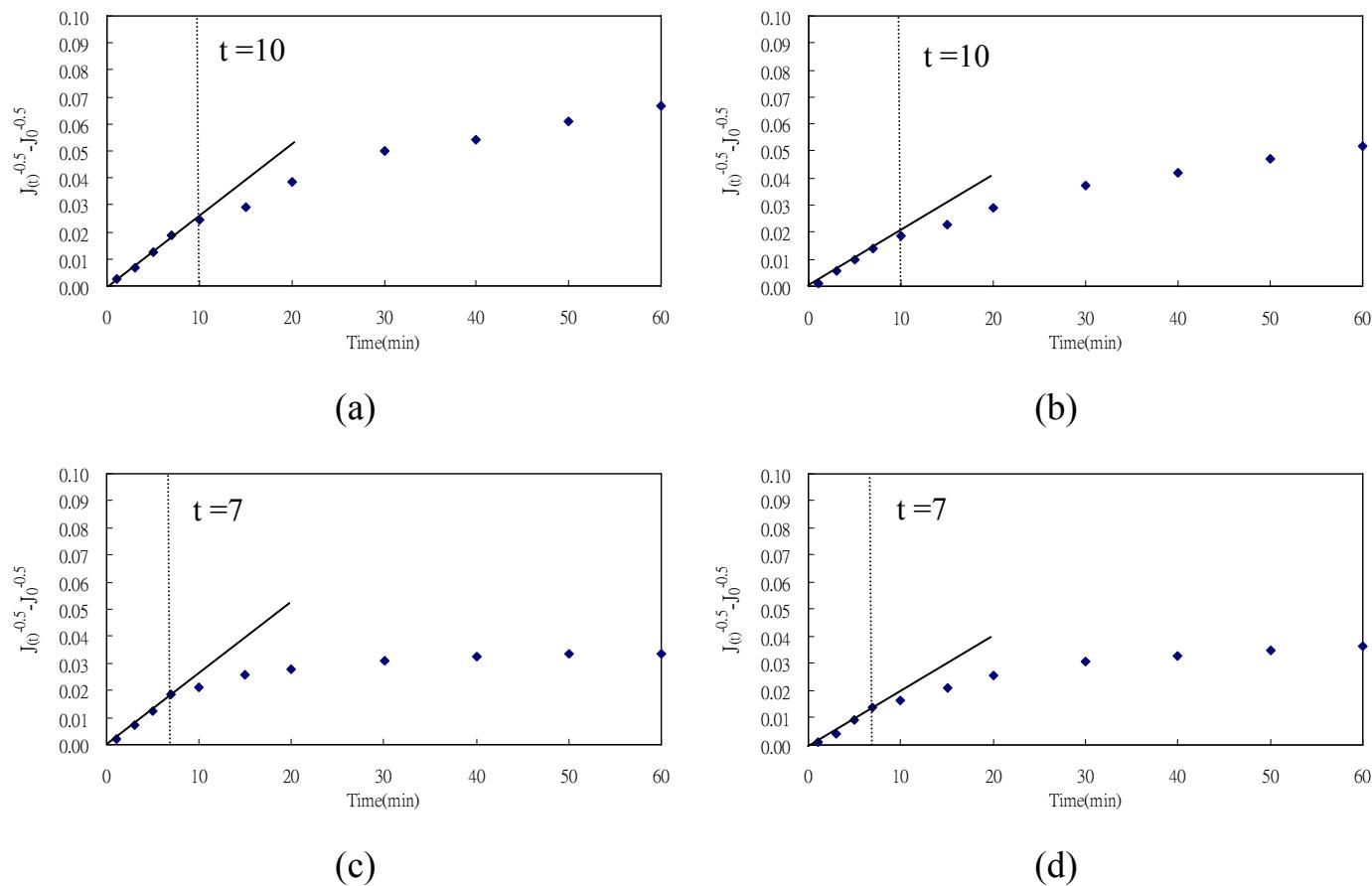


圖 4-17 UF 50K 過濾(a)KI2 (b)KI3 (c)CMP (d)TEX 之($J_{(t)}^{-0.5} - J_0^{-0.5}$)對操作時間的關係

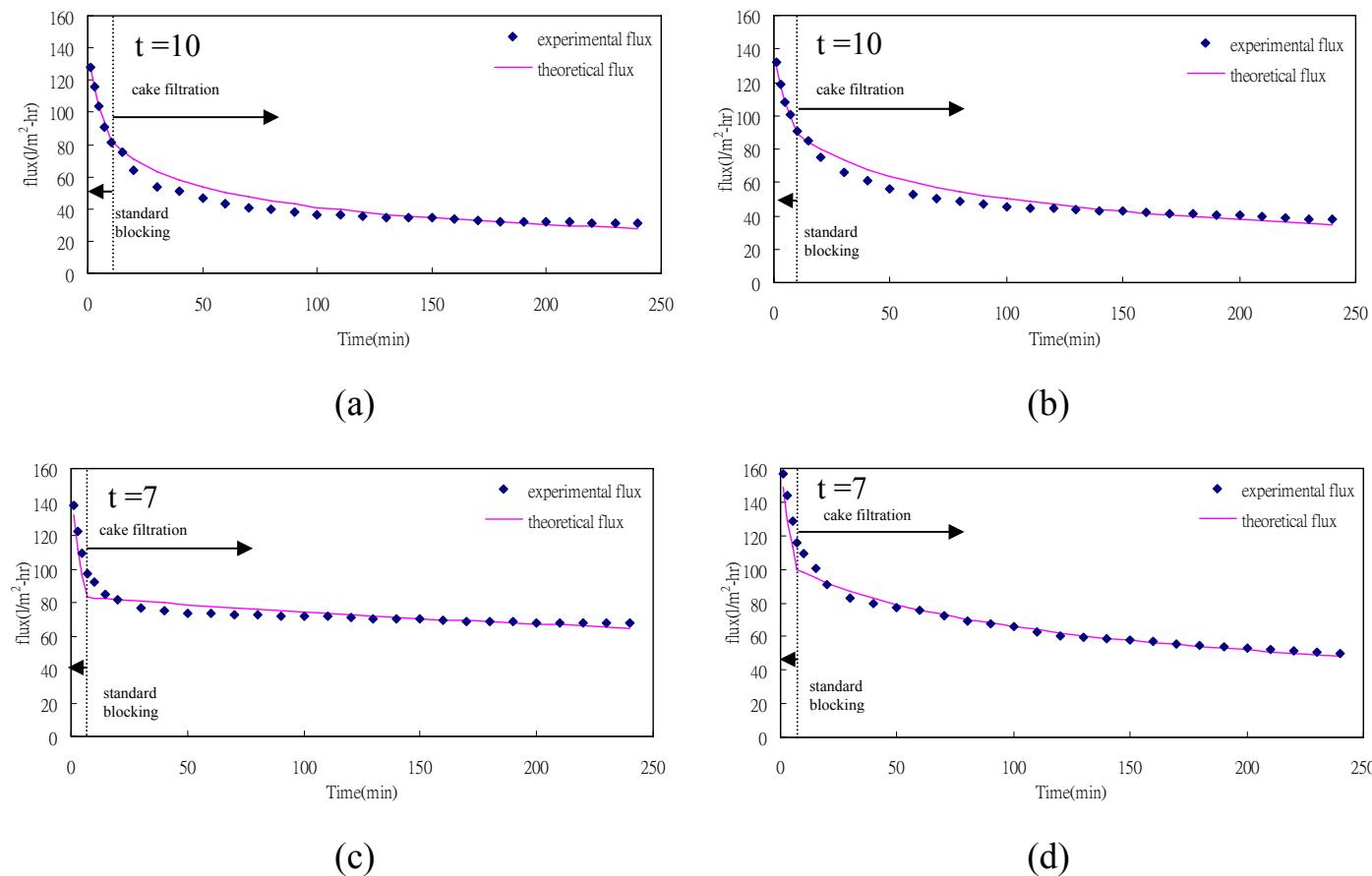


圖 4-18 標準阻塞模式與濾餅過濾模式模擬 UF 50K 過濾(a)KI2 (b)KI3 (c)CMP (d)TEX 之結果

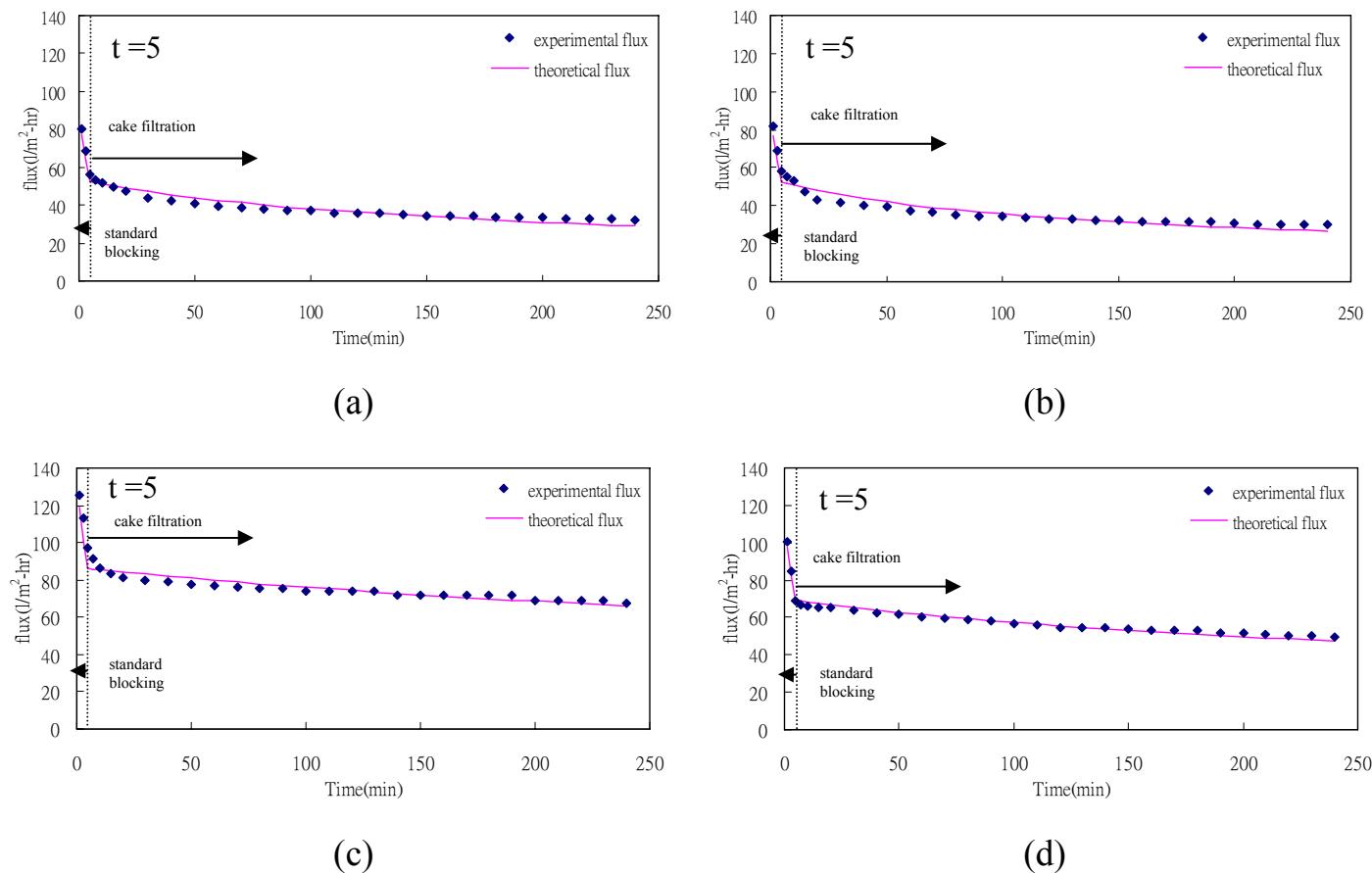


圖 4-19 標準阻塞模式與濾餅過濾模式模擬 UF 30K 過濾(a)KI2 (b)KI3 (c)CMP (d)TEX 之結果

表 4-6 Hermia 模式之常數 k 值及模式模擬的相關係數

過濾膜	水樣	$k_C \cdot 10^7$ ($m^{-6} \cdot min$)	k_S ($m^{-3/2} \cdot min^{-1/2}$)	模擬值與實 際值之 R^2
UF 50K	KI2	9.72	12.25	0.9846
	KI3	5.86	10.02	0.9874
	CMP	0.59	10.04	0.9826
	TEX	2.93	7.51	0.9927
UF 30K	KI2	5.85	20.04	0.9509
	KI3	5.46	18.03	0.9743
	CMP	0.78	10.02	0.9717
	TEX	1.56	15.03	0.9478

與 4-21 所示，可發現過濾 4 小時後膜面已累積了一層濾餅，這層濾餅造成過濾機制以濾餅過濾進行，符合模式之預測結果，將剖面進一步以 4000 倍率觀測，與未使用的薄膜剖面比較，可發現有部分顆粒狀的物質出現在孔道中，但孔道阻塞的情形並不嚴重，由此推測在薄膜過濾初期時，有部分的小顆粒通過膜面而進入孔道內，此現象為 Hermia 模式之標準阻塞模式。使用過之薄膜正面的 SEM 觀測(如圖 4-22)，可發現將濾餅沖洗去除後，大部分的孔洞仍然存在，並沒有很嚴重的阻塞情形，顯示附著在膜面的物質並沒有將膜孔塞住，由此也可輔助說明 UF50K 過濾 KI2 水樣的機制以濾餅過濾為主。所以由 SEM 的分析結果，說明過濾初期會有標準阻塞現象，造成不可逆的阻力，但是情形並不嚴重，而過濾之絕大部分時間以濾餅過濾進行，此部分阻力可藉由反洗來去除。其他水樣之 SEM 觀測也有類似的結果，表示於附錄二中。

不同模式之k值定義如表 2-12，其中 $k_s = \frac{2C}{LA_0} Q_0^{1/2}$ ，則 k_s 正比於進入每單位薄膜體積中的微粒體積， k_s 值越大，代表有越多的微粒進入薄膜孔道中，並附著於孔道上使孔道縮小，造成滲透液通量下降的趨勢越大，而當水樣中的微粒直徑越小，將會有越多的微粒進入薄膜

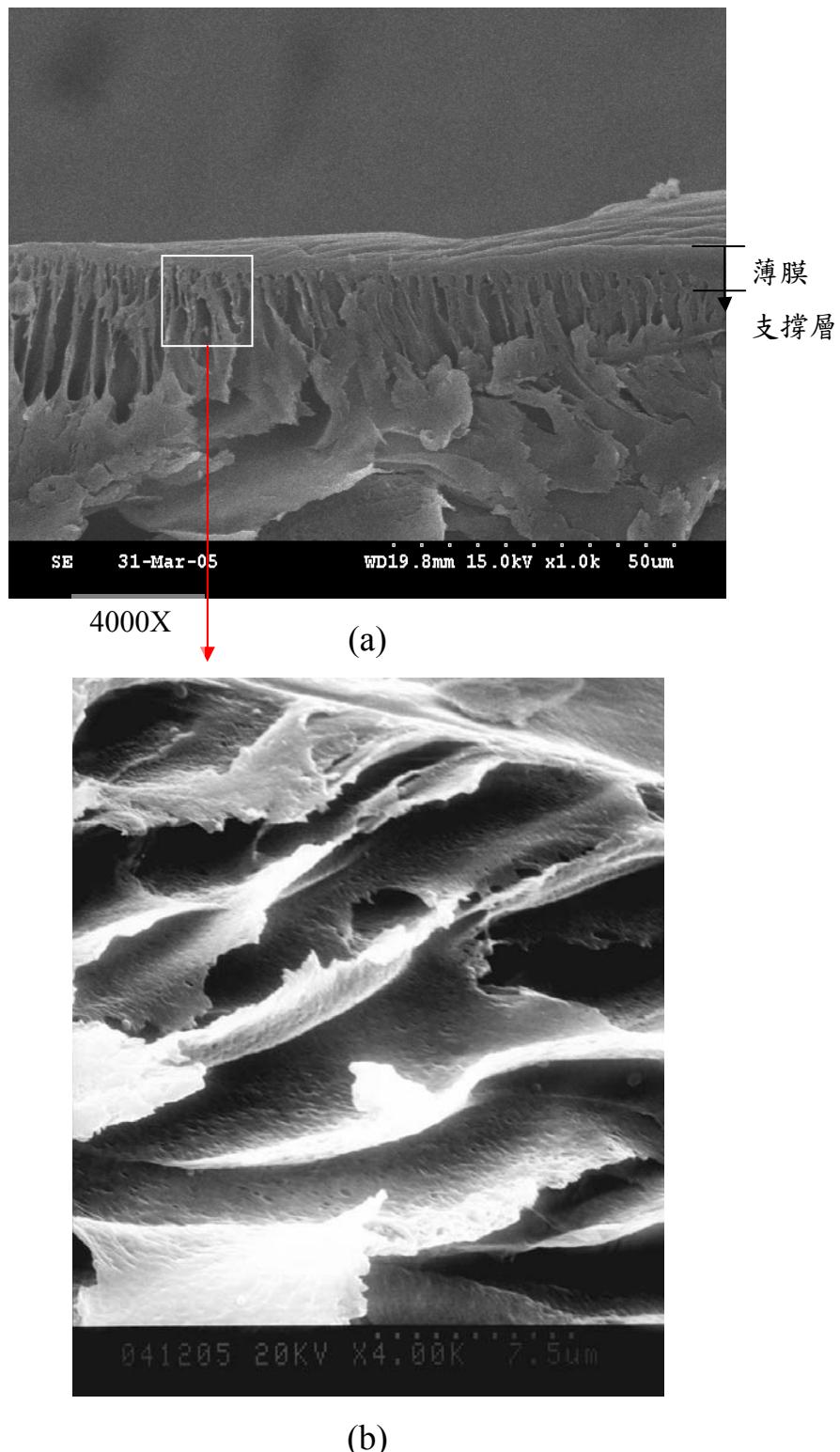
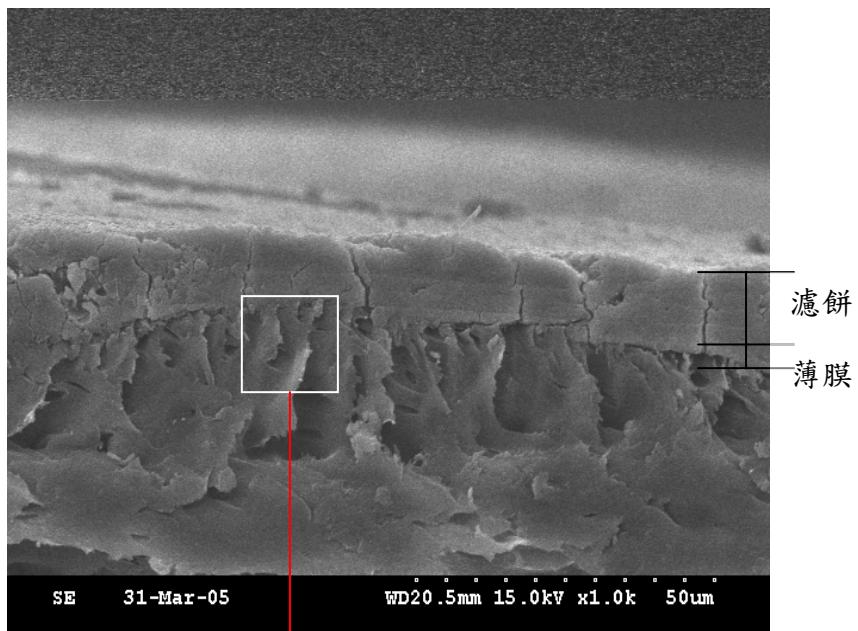
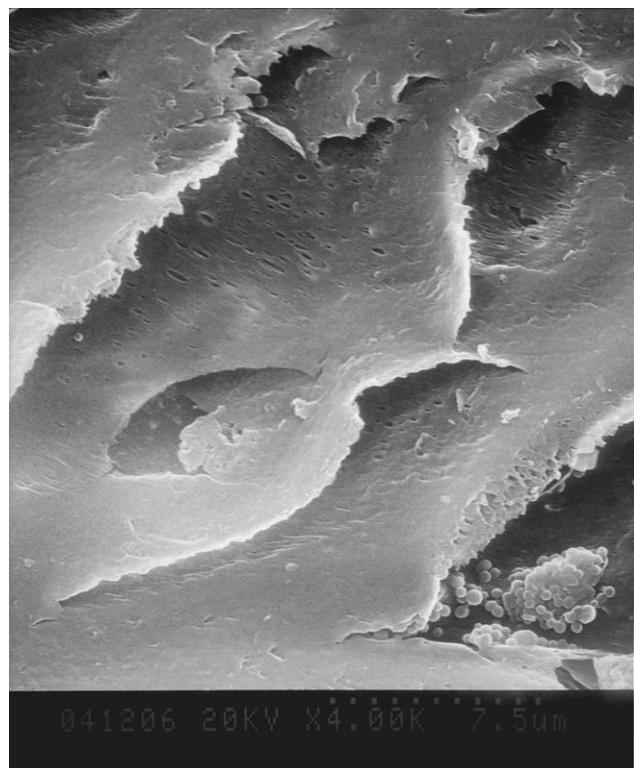


圖 4-20 未使用過之 UF 50K 薄膜剖面 SEM 觀測結果

(a)1000X(b)4000X



(a)



(b)

圖 4-21 過濾 KI2 後之 UF 50K 薄膜剖面 SEM 觀測結果

(a)1000X(b)4000X

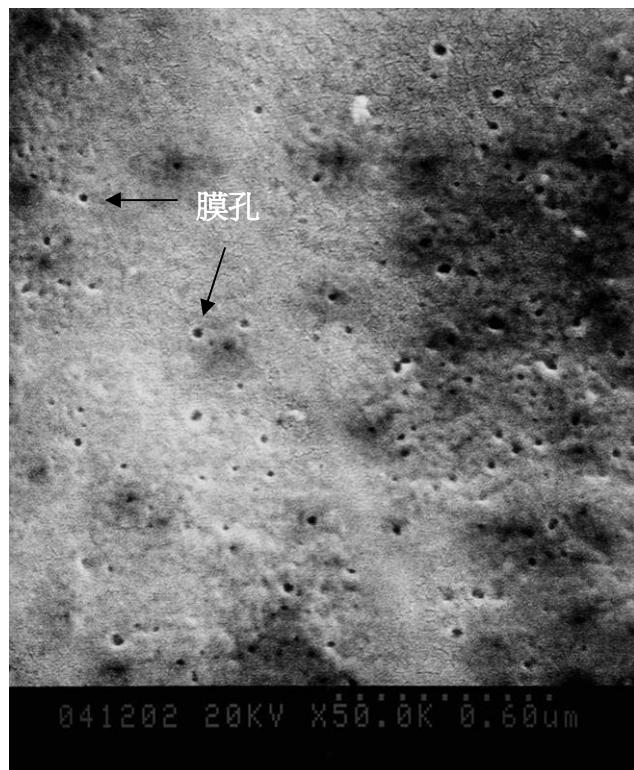
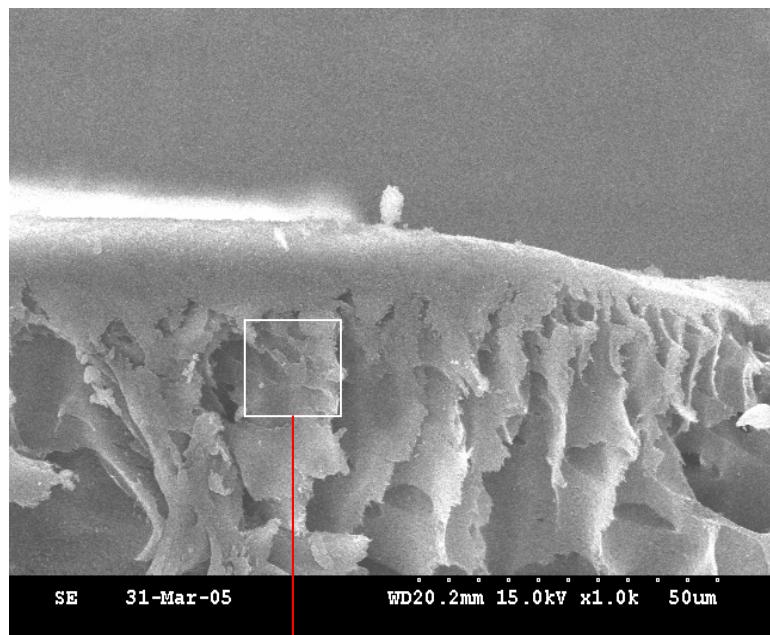


圖 4-22 過濾 KI2 並將濾餅沖洗去除後之 UF 50K 薄膜正面 SEM 觀測結果

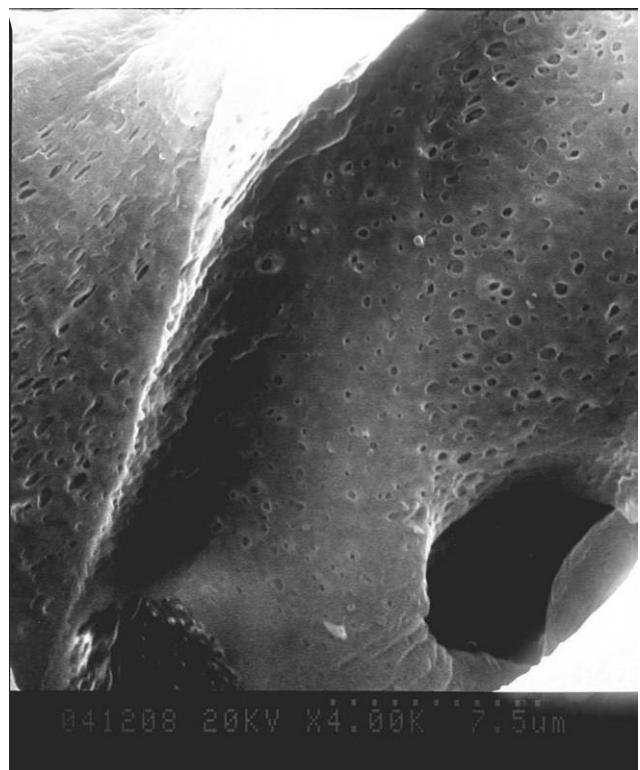
孔道中。由UF 50K之 k_s 值比較，顯示由微粒附著使孔道縮小的量：
 $KI2 > CMP \geq KI3 > TEX$ ，與水樣中的粒徑分佈的大小比較(如圖 4-15)，水樣中所含的粒徑 $TEX > KI3 > KI2 > CMP$ ，顯示所含粒徑越小，滲透液通量下降的趨勢越大。然而，CMP 雖然含有最小的粒徑，但是 k_s 值卻小於 KI2，原因可能為 CMP 之微粒較不容易附著於孔道中，此現象可能與界達電位有關，CMP 之界達電位較高，達 -59 mV，又CMP顆粒較小，當膜面帶負電荷時，所產生單位顆粒的斥力較高，使 CMP 之微粒較不容易附著於孔道中，此外，由過濾CMP後之UF 50K薄膜剖面SEM觀測結果(如圖 4-23)說明其並沒有如圖 4-22 之大量微粒附著情形。

而 $k_c = \frac{\alpha\gamma s}{AR_o Q_o (1-ms)}$ ， k_c 值越大，代表於膜面的濾餅層有越大的阻

抗，或濾餅隨時間增加而加大緊緻程度，由UF 50K之 k_c 值比較，



(a)



(b)

圖 4-23 過濾 CMP 後之 UF 50K 薄膜剖面 SEM 觀測結果

(a)1000X(b)4000X

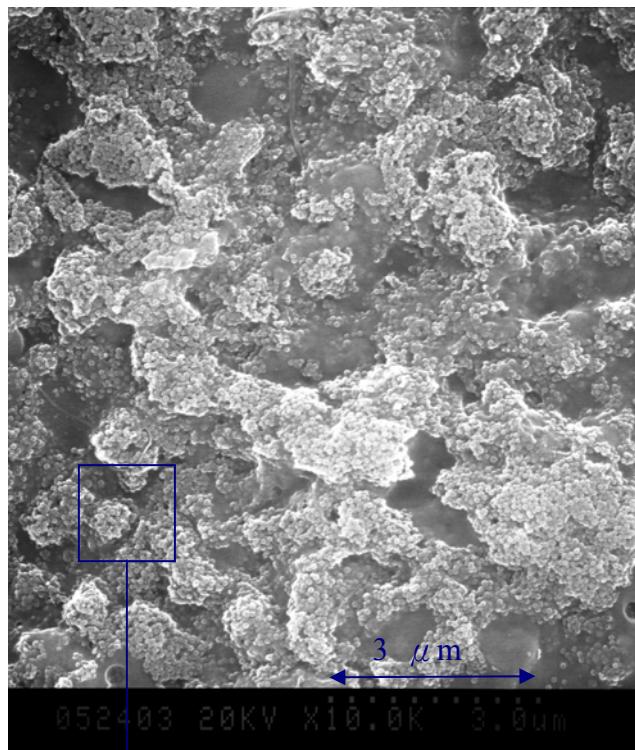
可了解不同水樣的濾餅特性，其大小為 $KI2 > KI3 > TEX > CMP$ ，造成後段滲透液通量之變化。除 CMP 外，顯示水樣中所含微粒越小，會形成阻抗越大之濾餅，與文獻的趨勢一致(Lee and Clark, 1998)。而 CMP 形成之濾餅阻抗最小，原因也可能與界達電位有關，由微粒所帶之負電，顆粒間會產生斥力，且與膜面也有斥力，形成較鬆散之濾餅層，因此濾餅阻抗最小。此外，由膜面濾餅層的比較(圖 4-24~27)，CMP 水樣形成的濾餅明顯由顆粒狀物質所組成，其間的空隙可使水分子較容易通過，所以形成的阻抗也較小。而其他廢水之濾餅層有明顯的薄層物質，會增加濾餅的阻抗。

另一方面，UF 30K 過濾之 K_s 值： $KI2 > KI3 > TEX > CMP$ ，除 CMP 外，趨勢與 UF 50K 過濾一致，顯示靜電力對於孔徑較小的薄膜，影響更加顯著，至於 K_c 值： $KI3 \geq KI2 > TEX > CMP$ ，與 UF 50K 過濾之結果類似。此外，比較相同水樣於不同孔徑大小的 K_s 值與 K_c 值，UF 30K 有較大的 K_s 值與較小的 K_c 值，顯示表面粗糙度大者，會造成初始滲透液通量下降較快，因此 K_s 值較大，但是後續形成的濾餅較鬆散，所以 K_c 較小，與文獻有相類似的結果(Bellona *et al.*, 2004; Peng *et al.*, 2004)。

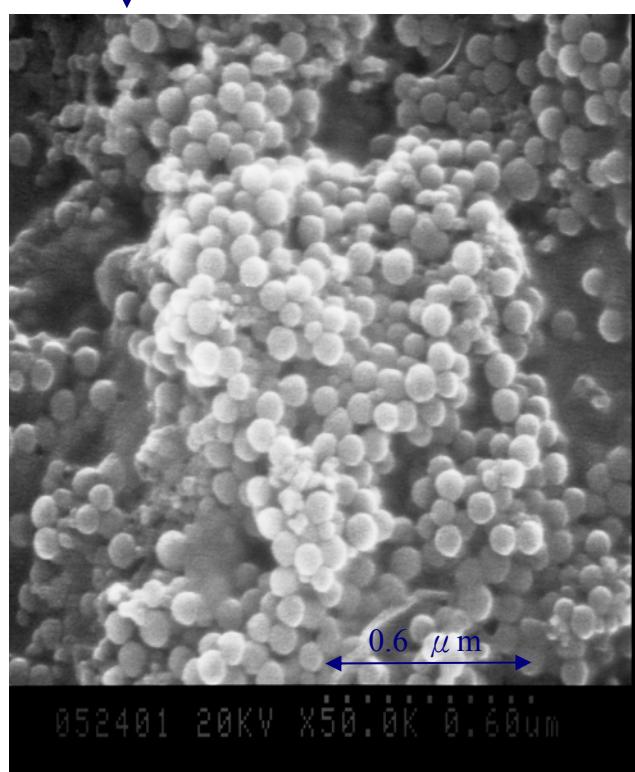
由 Hermia 模式模擬結果，雖然 4 種廢水之 UF 過濾皆由標準阻塞與濾餅過濾模式組成，但是不同之水質特性，造成滲透液通量的下降趨勢不一。標準阻塞階段會受粒徑分佈與微粒是否容易附著於膜中孔道有關；濾餅過濾階段則受膜面形成的濾餅特性影響，其中濾餅的特性，亦受到粒徑分佈與界達電位而改變。

3. 阻力串聯模式評估膜面阻塞特性

薄膜模組操作除了解阻塞趨勢，亦需評估阻塞物的特性，評估的



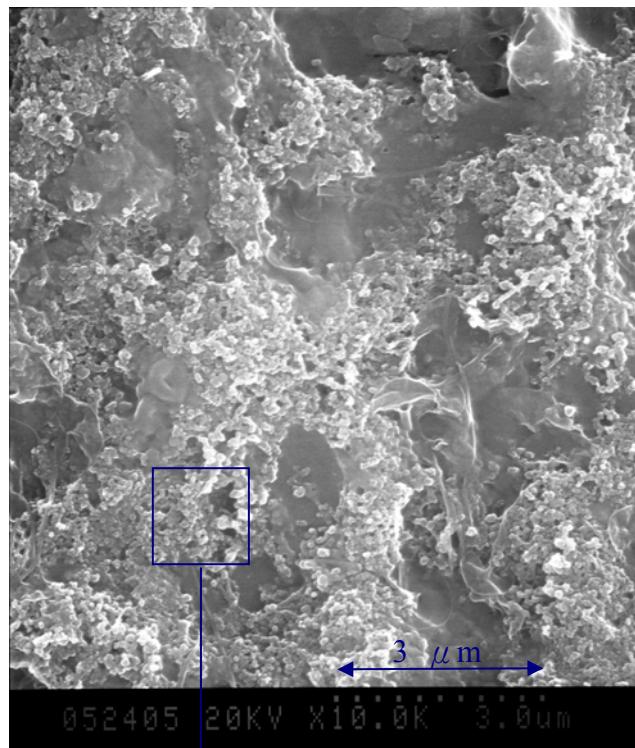
(a)



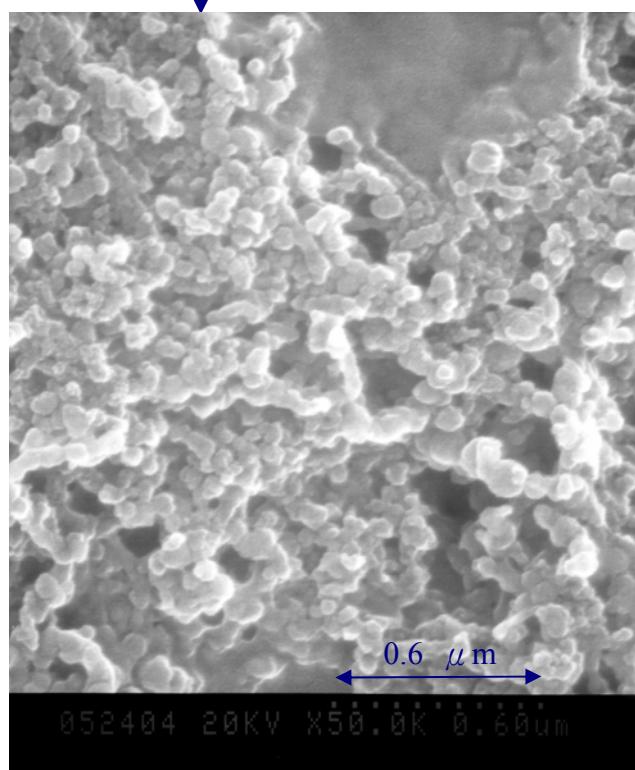
(b)

圖 4-24 UF 50K 過濾 KI2 後膜面濾餅之 SEM 觀測結果

(a)10000X(b)50000X



(a)



(b)

圖 4-25 UF 50K 過濾 KI3 後膜面濾餅之 SEM 觀測結果

(a)10000X(b)50000X

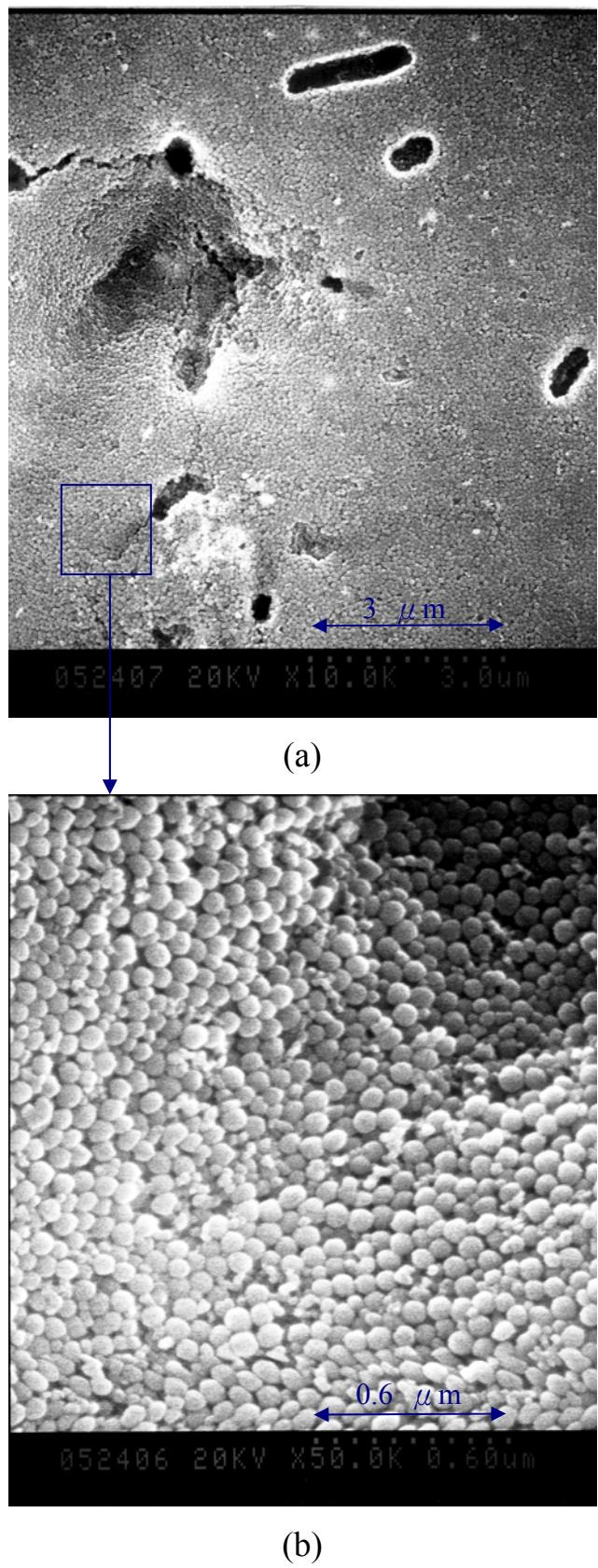
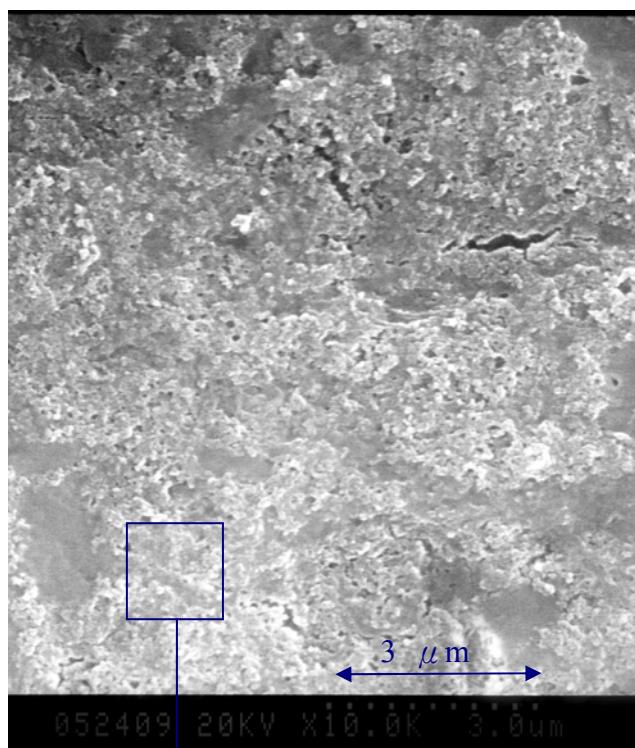
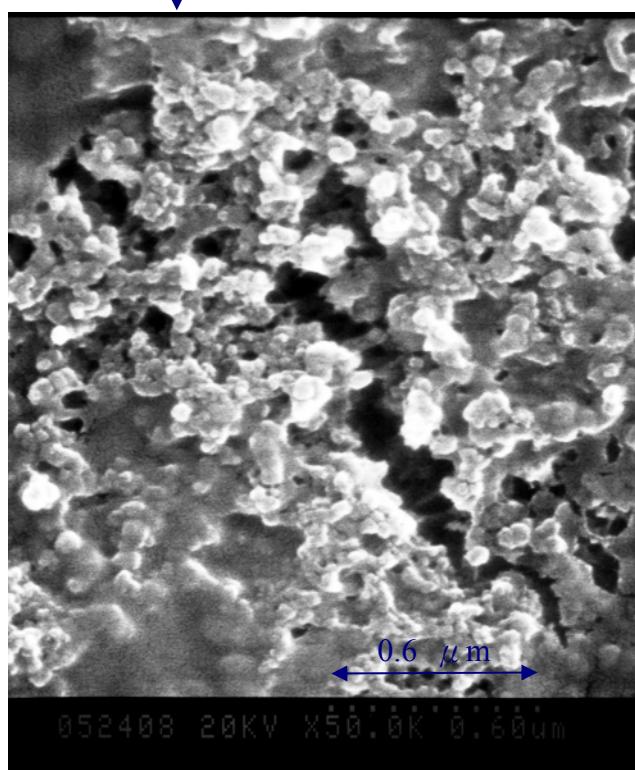


圖 4-26 UF 50K 過濾 CMP 後膜面濾餅之 SEM 觀測結果
(a)10000X(b)50000X



(a)



(b)

圖 4-27 UF 50K 過濾 TEX 後膜面濾餅之 SEM 觀測結果

(a)10000X(b)50000X

方法可利用阻力串聯模式如 2-5~6 式，將薄膜過濾之阻力分為薄膜本身阻力、由濾餅層造成的阻力與薄膜孔洞內部阻塞所造成的阻力，而濾餅層阻力與薄膜孔洞內部的阻力，又可稱為可逆與不可逆阻力，由於膜面形成之濾餅層，通常可藉反洗去除，而薄膜孔洞的內部阻塞，則較難以反洗來去除。

表 4-7 為以阻力串聯模式評估薄膜操作 240 分鐘之結果，顯示滲透液損失的原因皆以濾餅層阻力為主，比較 50K 薄膜與 30K 薄膜，30K 薄膜之膜本身阻力所佔比例增加，此結果與薄膜孔洞大小有關。由阻抗值的計算結果可知，滲透液的損失大部分由濾餅阻抗造成，所以圖 4-18 與 4-19 中的標準阻塞階段中，仍有大部分的通量損失，來自於濾餅在膜面逐漸形成所造成。

表 4-7 阻力串聯模式計算之阻抗值

過濾膜	水樣	$R_m \times \mu \times 10^7$ ($\text{pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$)	$R_f \times \mu \times 10^7$ ($\text{pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$)	$R_c \times \mu \times 10^7$ ($\text{pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$)
UF 50K	KI2	0.63	6.17	308.15
	KI3	0.64	4.73	387.61
	CMP	0.61	2.23	653.16
	TEX	0.64	3.54	507.32
UF 30K	KI2	1.37	0.48	5.00
	KI3	1.37	0.54	5.44
	CMP	1.45	0.41	1.43
	TEX	1.41	0.06	2.95

綜合上述結果，以 UF 50K 而言，KI2 與 KI3 水樣中含有較小的微粒，造成過濾初期較大的通量損失，膜面濾餅的緊緻程度也較大，使滲透液通量隨時間繼續下降，造成到達操作時間 240min 時，KI2 與 KI3 有較小的滲透液通量，濾餅阻抗值為 308.15×10^7 與 $387.61 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$ ，而 KI2 所含的微粒濃度較高，使其有最小的滲透液

通量；CMP中含有最小的微粒，使初始滲透液通量下降較多，但其微粒有高界達電位，不容易附著於孔道中，所以初始下降趨勢小於KI2，而後期滲透液通量變化不大，由於濾餅形成後，較不會隨時間增加而更加緻密，使 CMP到達操作時間 240min時，反而有最大的滲透液通量；TEX 之初始通量有最小的下降量，由於其所含微粒的粒徑較大，但後期形成的濾餅特性，使其通量緩慢下降，所以最終之滲透液通量並不是最大值。

4.3.3 飼水水質對 UF 滲透液水質之影響

1. KI2 經過 UF 過濾後之水質如表 4-8 ，濁度去除濾達 80% 以上，經過 50K 與 30K 後分別為 0.48 與 0.49 NTU，至於色度僅有部分的去除率，約為 8~14 %，導電度則沒有明顯的去除率，約為 1% 左右，而 TOC 有約 8% 的去除率，此部分應該與色度有關。水質分析結果，符合 UF 程序以去除膠體與大分子有機物為主，而尚未去的色度物質，其分子量會小於 30K，在過濾時會穿透薄膜，並無法被篩除。至於水樣的 SDI 分析，顯示經過 UF 過濾後，阻塞趨勢明顯降低，SDI 值為 6.35 與 6.30。然而，一般 SDI 值判斷依據如下(Richard , 2004)：

- (1) $SDI < 1.0$, RO 可操作數年而沒有膠體物阻塞的問題。
- (2) $SDI < 3.0$, RO 可操作數個月再進行清洗。
- (3) $3.0 < SDI < 5.0$, 膠體物阻塞可能會造成 RO 必須經常清洗。
- (4) $SDI > 5.0$, 必須增加前處理方式。

KI2 經過 UF 過濾後之 SDI 值顯示 RO 仍可能有很大的阻塞趨勢，此結果與一般認知有所差異，通常 SDI 用於評估膠體物質

對於薄膜的阻塞趨勢，而 UF 可去除絕大部分的膠體物質，當水樣以 UF 過濾後之 SDI 值應當要非常小，本實驗之 SDI 分析則還有偏大的結果，是否由於 UF 滲透液中所含有的導電度或有機物質，會降低用來測試 SDI 之濾膜透水性，實有待後續的研究來進一步釐清。

2. 表 4-9 為 UF 薄膜處理 KI3 水樣之水質分析結果，其結果與 KI2 水樣類似，UF 主要還是去除顆粒性物質，濁度去除率可達 86% 以上，對於色度有部分的去除率，約為 20~25% 左右。SDI 分析結果，薄膜的阻塞趨勢有明顯的降低，從 SDI 值為 6.03 與 6.00，與 KI2 比較雖然較小，但是由上述的判斷依據，仍可能有很大的阻塞趨勢。
3. CMP 經 UF 過濾之水質整理如表 4-10，濁度去除率可達 99 % 以上，而其他的項目本來已經不高，經過 UF 後還是有部分的下降，一般而言，滲透液之水質已經可用於一般的工業用途，如要用於水質要求更高的用途，可再進一步以 RO 程序處理。然而，SDI 的分析顯示 UF 滲透液仍有很高的阻塞趨勢，造成原因是否與 KI2、KI3 水樣相似，或是由於水中含有小於 40 nm 微粒所造成(圖 4-26 濾餅中可發現小於 40 nm 之物質)，有待後續研究來釐清。而文獻在 CMP 廢水進入 UF 前，還增加一混凝程序，雖然混凝對於 CMP 中的微粒沒有很好的沉降去除效果，但是可增加微粒聚集成較大的顆粒，使薄膜阻塞的情形減緩，對經過 UF 後之滲透液水質也有相當的幫助(曾國祐，2002)。
4. TEX 經 UF 過濾後之水質則如表 4-11 所示，濁度的去除率可達

75% 以上，色度有部分的去除，約為 3~10%，導電度則只有 30K 膜的去除率較高，約為 3 %。SDI 有明顯的下降，SDI 值為 3.33 與 2.67，由一般 SDI 的判斷依據，TEX 經過 UF 處理後，可符合 RO 的進水要求，但可能需要經常性的清洗。

表 4-8 UF 薄膜處理 KI2 之滲透液水質

項目	1 μ m	1 μ m+UF 50K	1 μ m+UF 30K
pH	7.45	7.86	8.02
濁度(NTU)	3.65	0.49	0.48
色度(ADMI)	429.3	394.3	369.2
導電度(ms/cm)	4.25	4.23	4.18
TOC(mg/l)	23.7	21.8	21.7
SDI (MSDI)	42.80	6.35	6.30

表 4-9 UF 薄膜處理 KI3 之滲透液水質

項目	1 μ m	1 μ m+UF 50K	1 μ m+UF 30K
pH	7.30	8.26	8.04
濁度(NTU)	3.33	0.44	0.26
色度(ADMI)	332.0	259.2	250.1
導電度(ms/cm)	4.25	4.13	4.22
TOC(mg/l)	21.2	19.1	20.5
SDI (MSDI)	35.29	6.03	6.00

表 4-10 UF 薄膜處理 CMP 之滲透液水質

項目	$1 \mu\text{m}$	$1 \mu\text{m}+\text{UF } 50\text{K}$	$1 \mu\text{m}+\text{UF } 30\text{K}$
pH	8.20	8.07	7.65
濁度(NTU)	42.70	0.34	0.23
色度(ADMI)	-	13.3	8.0
導電度(ms/cm)	0.11	0.07	0.07
TOC(mg/l)	8.8	8.3	7.9
SDI (MSDI)	92.30	5.97	5.11

表 4-11 UF 薄膜處理 TEX 之滲透液水質

項目	$1 \mu\text{m}$	$1 \mu\text{m}+\text{UF } 50\text{K}$	$1 \mu\text{m}+\text{UF } 30\text{K}$
pH	7.30	8.15	8.30
濁度(NTU)	2.33	0.56	0.51
色度(ADMI)	300.0	290.4	270.5
導電度(ms/cm)	4.01	4.00	3.88
TOC(mg/l)	12.1	9.2	9.0
SDI (MSDI)	66.60	3.33	2.67

然而，縱使 SDI 評估結果顯示本研究之 KI2、KI3 與 CMP 之 UF 滲透液，對於 RO 仍有較大的阻塞趨勢，但是由於 SDI 測試方法使用之濾膜孔徑為 $0.45 \mu\text{m}$ ，而 RO 之孔洞甚小於這個尺度，且材質上也有所差異，此外，RO 一般以掃流式過濾，而 SDI 以垂直式過濾進行，因此，文獻中認為 SDI 對 RO 操作的預測性並不^高(Yiantsions, 2002)，且 CMP 水中微粒皆小於 450 nm ，SDI 值並不

能代表 CMP 廢水中造成薄膜阻塞的指標(楊叢印, 2003), 故 SDI 之預測只能作為薄膜阻塞的參考指標之一, 要有較正確的判斷, 還需參考整體水樣之特性與 RO 批次實驗的結果。

4.3.4 清水回收率對於 UF 滲透液水質之影響

為了解 UF 過濾中, 不同清水回收率對滲透液水質的影響, 本節實驗以 UF 50K 薄膜過濾 CMP 水樣, 過濾時濃縮液循環至進流水槽中, 滲透液分別收集至不同的清水回收率, 實驗結果如圖 4-28 所示, 顯示 UF 程序主要的功能為去除水中微粒性物質, 對於濁度的去除濾可達 98.1~99.4 %, 導電度與有機物有部分的去除率, 分別為 42.1~46.9 % 與 4.5~24.4 %。至於 pH 值方面, CMP 水樣經過 UF 過濾後, 滲透液 pH 值有增加的現象, 而經過濃縮後的飼水也有微幅的增加。

將 CMP 廢水中的物質分為懸浮微粒、有機物質與無機鹽類, UF 對於懸浮性物質的去除, 主要由篩除機制造成, 當懸浮微粒粒徑大於薄膜的孔徑時, 水中微粒就會被攔截而無法通過, 達到分離的目的。由 4.2 節薄膜膜面的分析可知, UF 50K 的孔徑約在 40 nm 左右, 另一方面, 4.1 節中 CMP 水中的粒徑分佈結果, 顯示 CMP 水中的微粒主要在 70 nm 左右, 所以水中大部分的微粒均會被 UF 50K 薄膜所去除, 使濁度的去除率達到 98 % 以上。圖 4-28(c)顯示, 隨著清水回收率由 20 % 增加至 40 %, 對於濁度去除有增加的現象, 但清水回收率再增加, 水中的濁度則沒有明顯的變化。由 4.3.2 節的結果可知, UF 過濾 CMP 主要以濾餅過濾進行, 所以隨著清水回收率由 20 % 增加至 40 %, 濾餅層可以攔截更小的微粒, 使濁度去除率增加, 但是

回收率再增加，濁度則沒有明顯下降。

UF 對於有機物的去除機制應該是靜電排斥力、疏水性交互作用與篩除機制，由 GPC 的分析結果(如圖 4-29)顯示，雖然 CMP 水中的有機物分子量均小於 50K，但是 UF 50K 薄膜對其仍有一定的去除效果，推測有部分原因是由膜面電性與疏水性造成，因為 4.2 節之膜面分析結果，顯示本研究所使用之 UF 膜於 pH 中性範圍帶一負電性，且膜面為疏水性，藉由靜電力排斥與膜面吸附作用，使小於膜孔之小分子有機物有部分的去除效果。此外，4.3.2 節的結果指出，UF 薄膜過濾 CMP 廢水主要以濾餅過濾進行，由膜面形成的濾餅，將可使薄膜濾除比薄膜孔徑更小的分子，所以 UF 50K 去除 CMP 水中的有機物，部分經由濾餅的篩除現象造成，對於其他水樣也有類似的結果。而圖 4-28(d)也符合篩除機制的現象，隨著清水回收率的增加，膜面濾餅可攔截更多的有機物，使 TOC 的濃度隨之降低。

至於 UF 對水中無機鹽類的去除效果，因為離子性的物質大小遠小於 UF 之孔徑，無法以篩除機制去除，所以主要是靜電排斥力所造成，由 4.2 節之膜面電性分析，UF 50K 在 pH 為中性範圍時，膜面會帶負電約-16~20 mV，此負電性對水中陰離子產生一斥力，造成薄膜對於陰離子的去除效果，而溶液為維持電中性，所以對陽離子也會有部分的去除效果。圖 4-28(b) 結果顯示，隨著清水回收率的增加，滲透液中的導電度有微幅增加的現象，這是由於濃縮液回到進流水槽，使飼水的鹽類濃度增加，因此，鹽類的透過率增加，造成滲透液的導電度增加。而 4.3.3 節中不同水樣的導電度分析，也符合這個結果，由於 CMP 的導電度約為 $110 \mu\text{s}/\text{cm}$ ，而 KI2、KI3 與 TEX 遠高於這個濃度為 $4000 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以上，所以 UF 對於 CMP 的導電度去除率可達 40 %，對於其他水樣則無明顯的效果。

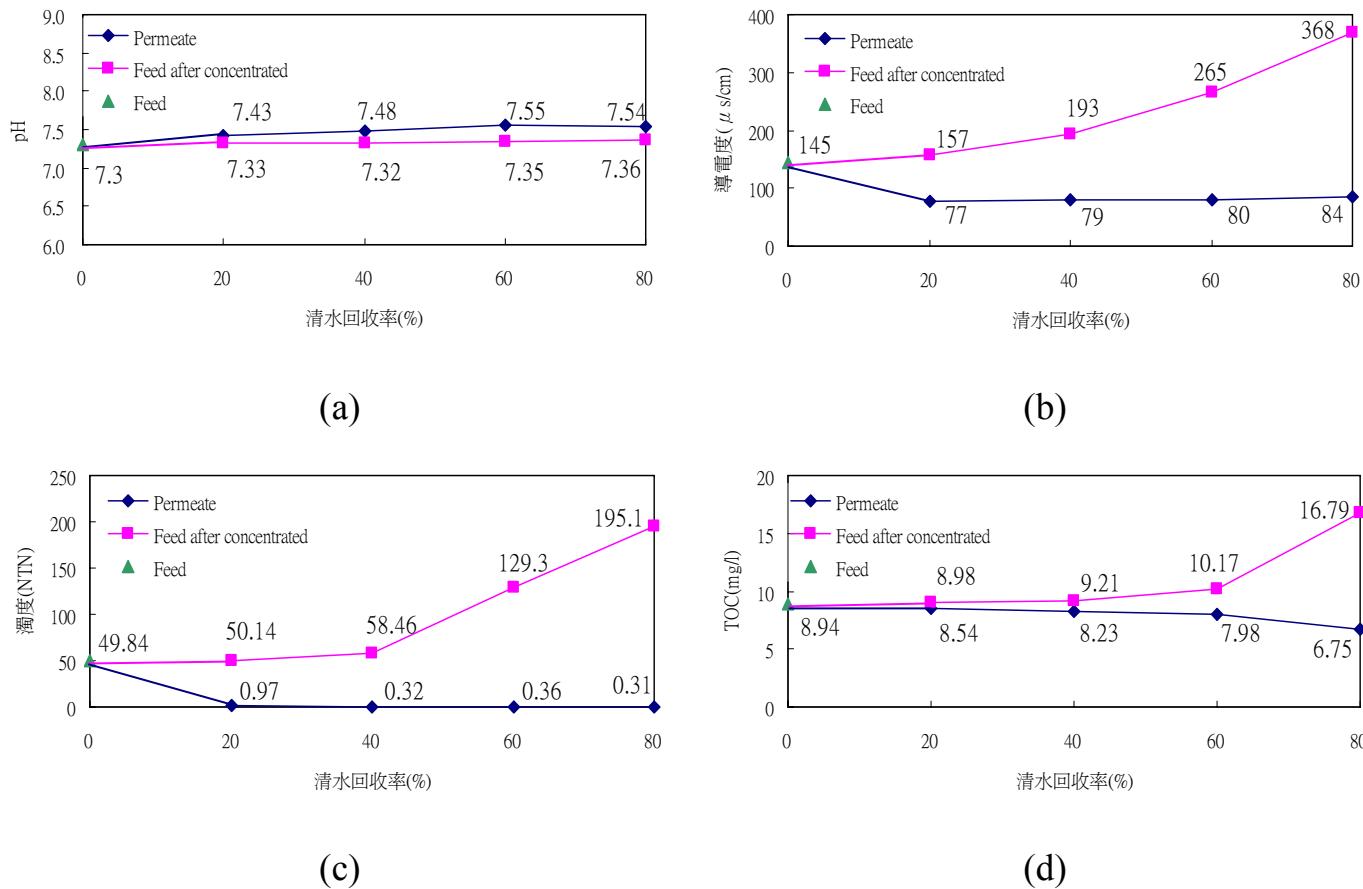
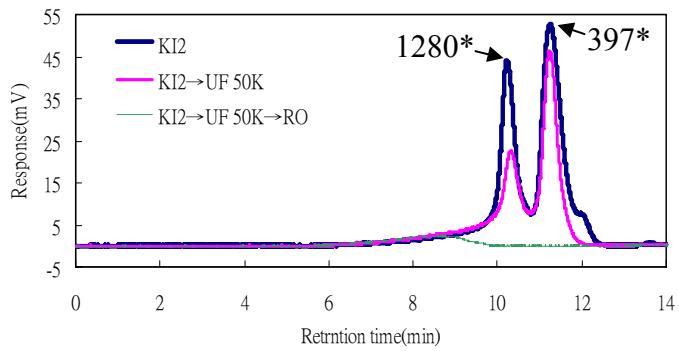
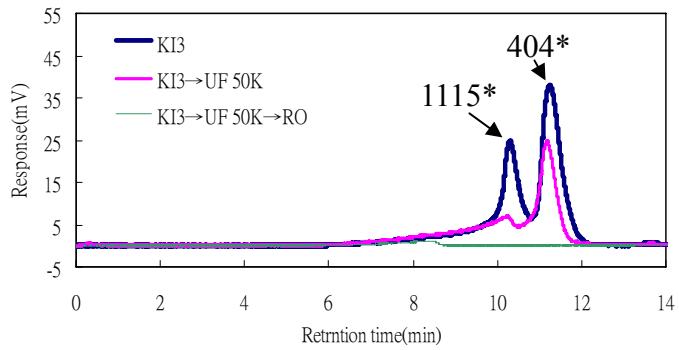


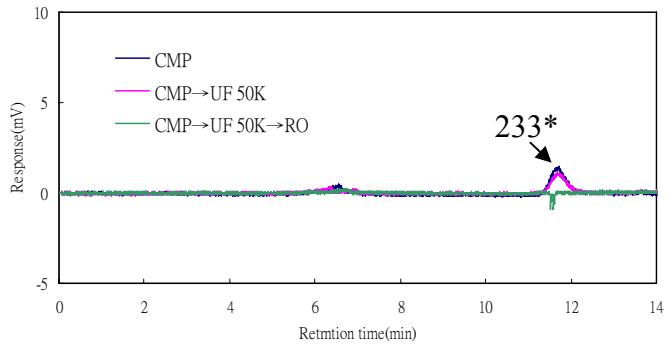
圖 4-28 UF 50K 過濾 CMP 於不同清水回收率之水質(a) pH (b)導電度 (c)濁度 (d) TOC
(操作壓力 1 kg/cm^2 ；掃流速度 0.3 m/s)



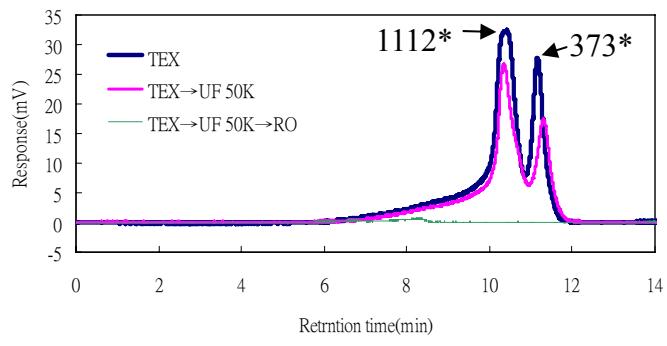
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4-29 (a)KI2(b)KI3(c)CMP(d)TEX 於 UF/RO 不同處理階段之分子量分佈(圖中數字為分子量(Da))

4.4 RO 薄膜程序處理工業廢水之探討

RO 程序可去除水中小分子有機物與溶解性鹽類，屬於表面緊緻的薄膜，去除污染物的機制包含篩除與溶解擴散等。本節將比較不同飼水對於 RO 程序處理效率之影響，飼水之前處理包括經過 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1\text{ }\mu\text{m+UF }50\text{K}$ 與 $1\text{ }\mu\text{m+UF }30\text{K}$ 之過濾，觀察其對滲透液通量、滲透液水質與薄膜膜面的影響。

4.4.1 飼水水質對 RO 滲透液通量之影響

1. RO 滲透液通量隨時間變化情形

(1) 圖 4-30 為 KI2 水樣經不同前處理之RO滲透液通量隨時間變化，顯示未經 UF 程序之水樣有較低的初始通量，這是因為 UF 程序可去除部份的有機物，使飼水中的物質濃度降低，減少 RO 滲透液的滲透壓，使得經過 UF 程序後之水樣，有較大的滲透液通量。不同飼水之滲透液通量皆有隨時間下降之趨勢，且下降的趨勢相似，但當操作時間達到 120 分鐘後，經過 UF 程序之水樣已明顯減緩，而僅經過 $1\text{ }\mu\text{m}$ 之水樣仍然持續下降，到達操作時間 240 分鐘時，經過 $1\text{ }\mu\text{m}$ 處理之RO滲透液通量為 $21.3\text{ l/m}^2\text{-hr}$ ，而經過 UF 50K 與 30 K 處理者分別為 29.2 與 $27.3\text{ l/m}^2\text{-hr}$ 。一般而言，RO 程序的清洗頻率可能長達 6~12 小時，所以未經過 UF 前處理之滲透液通量，將會下降的更多，由此顯示經過 UF 程序來去除水中的懸浮微粒與部分有機物，對於滲透液通量的維持會有相當的幫助。然而，滲透液通量下降的原因，應該是水中溶質(包含微粒、有機物與鹽類)逐漸在膜面累積形成阻塞物有關，由於經

過 UF 前處理後，水樣所含懸浮性物質已大幅減少，因此在RO操作一段時候後，滲透液通量達一穩定狀態，隨時間增加而下降的量非常少；而僅經過 $1\text{ }\mu\text{m}$ 處理之水樣中有仍有許多懸浮微粒存在，所以RO滲透液隨時間增加，有一直下降的趨勢。如果將經過 UF 50K 與 30 K 處理水樣之RO滲透液通量比較，UF 50K 會保有較大的通量，可能由於經過 UF 30K 之水樣，水中所含溶質之直徑或分子量，會小於經過 UF 50K 之水樣，所以在膜面形成的阻塞物會較緊緻，使滲透液通量較小。

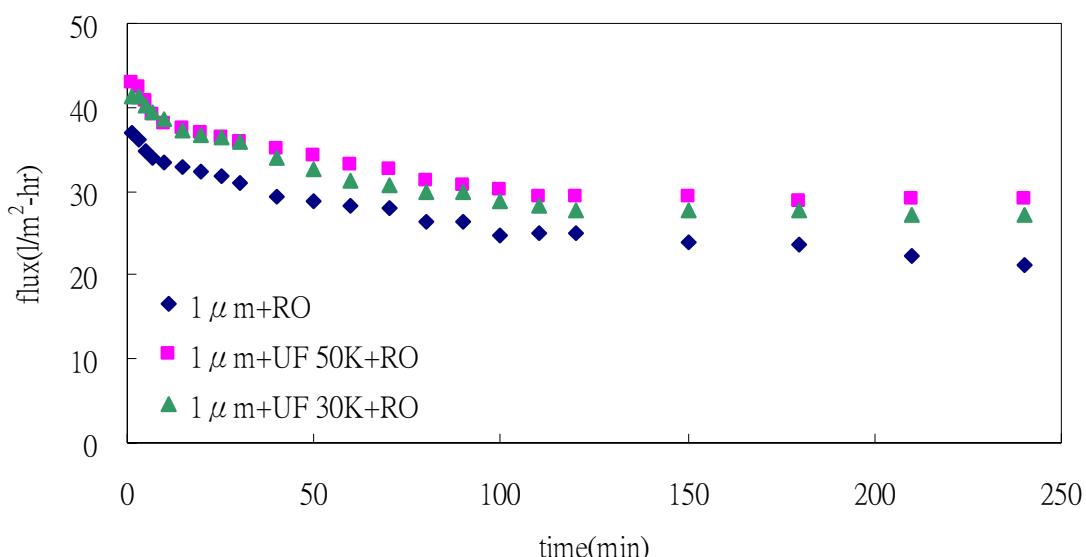


圖 4-30 KI2 經不同前處理之 RO 滲透液通量隨時間變化
(RO操作條件：溫度 30°C ；操作壓力 10 kg/cm^2 ；掃流速度 0.1 cm/s)

(2) KI3 水樣經不同前處理之 RO 滲透液通量隨時間變化如圖 4-31 所示，初始滲透液通量均大於 KI2 水樣，顯示 KI2 水樣經過工業區污水廠化學混凝後，雖然水中導電度增加，但有機物濃度降低，整體處理效果使飼水的滲透壓降低，增加滲透液通量。圖 4-31 中亦顯示，不同飼水之滲透液通量皆有隨時間下降之趨勢，且經

過 UF 30K 之水樣，有最大的下降趨勢，原因應該與 KI2 水樣相類似。

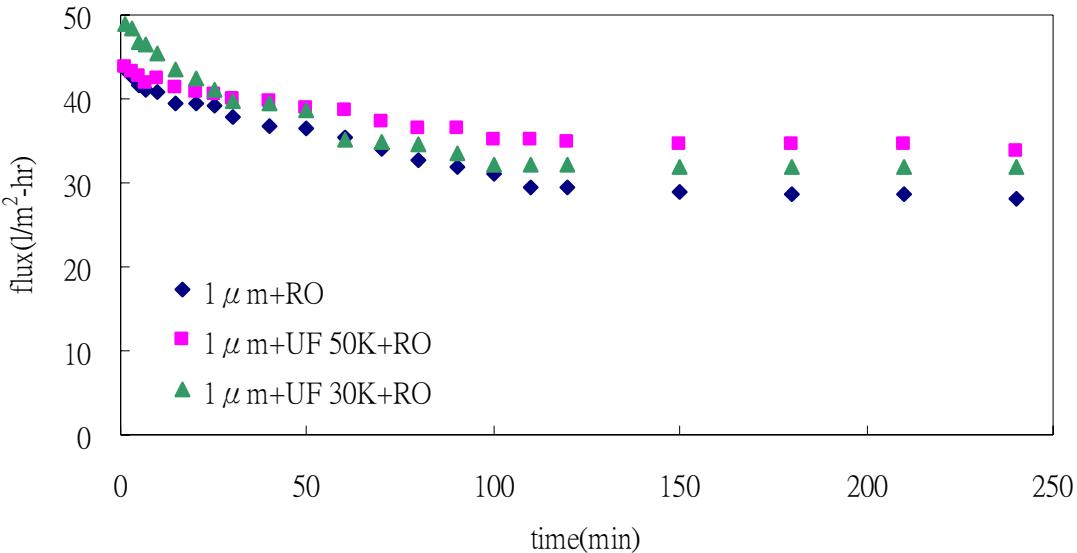


圖 4-31 KI3 經不同前處理之 RO 滲透液通量隨時間變化

(RO操作條件：溫度 30°C ；操作壓力 10 kg/cm^2 ；掃流速度 0.1 cm/s)

(3) CMP 水樣經不同前處理之 RO 滲透液通量隨時間變化(如圖 4-32)，以初始通量而言，均遠大於 KI2 或 KI3 水樣，由水質分析可知(如 4.1 節)，CMP 水樣中僅有濁度較高的問題，而滲透壓主要由有機物或溶解性鹽類濃度所造成，因而 CMP 水樣均有較大的滲透液通量。在操作時間 240 分鐘時，經過 $1 \mu\text{m}$ 處理之水樣有隨時間下降的趨勢，顯示 CMP 微粒所形成的阻塞，仍然會使 RO 之滲透液通量下降，而 UF 已去除 CMP 中 99 % 以上的濁度物質，所以滲透液通量沒有明顯的變化。至於經過 UF 30K 之滲透液通量會小於經過 UF 50K，原因與前述相同，經過 UF 30K 之水樣中所含溶質之直徑或分子量較小，在膜面形成的阻塞物較緊緻。

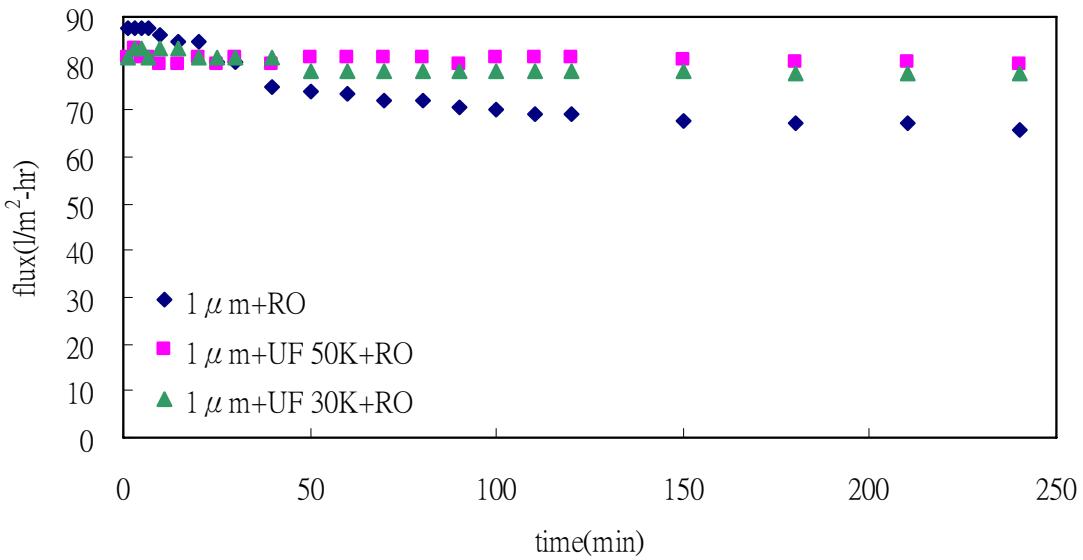


圖 4-32 CMP 經不同前處理之 RO 滲透液通量隨時間變化
(RO操作條件：溫度 30°C ；操作壓力 10 kg/cm^2 ；掃流速度 0.1 cm/s)

(4) RO 過濾 TEX 水樣之滲透液通量隨時間變化如圖 4-33，趨勢與 KI2 水樣相近，但有較大的滲透液通量，經過 $1 \mu\text{m}$ 、UF 50K 與 30 K 之 RO 初始滲透液通量，分別為 21.9 、 32.6 與 $30.7 \text{ l/m}^2\cdot\text{hr}$ 。滲透液通量於操作時間 240 分鐘內，都有持續下降的趨勢，但是經過 UF 程序前處理之水樣，在操作時間 120 後，下降趨勢已經趨緩，顯示 UF 程序對 TEX 水樣而言，即使 TEX 已經過三級化學混凝處理，且其水質顯示有良好的固液分離(濁度為 3.87 NTU)，UF 程序仍可進一步增加懸浮微粒與有機物質的去除率，使 RO 程序之滲透液通量有較好的維持。至於經過 UF 50K 與 30K 處理之 RO 滲透液通量，仍然符合前述推論，當水中含有較小的溶質時，滲透液有較大之下降量。然而，由 4.3.3 節之結果，TEX 經過 UF 後 SDI 可降至 5 以內，但其滲透液通量隨時間的下降趨勢與 KI3 相似，且較 CMP 廢水有更快速的下降，顯示 SDI 分析結果，並不適用

於不同水樣間的比較。

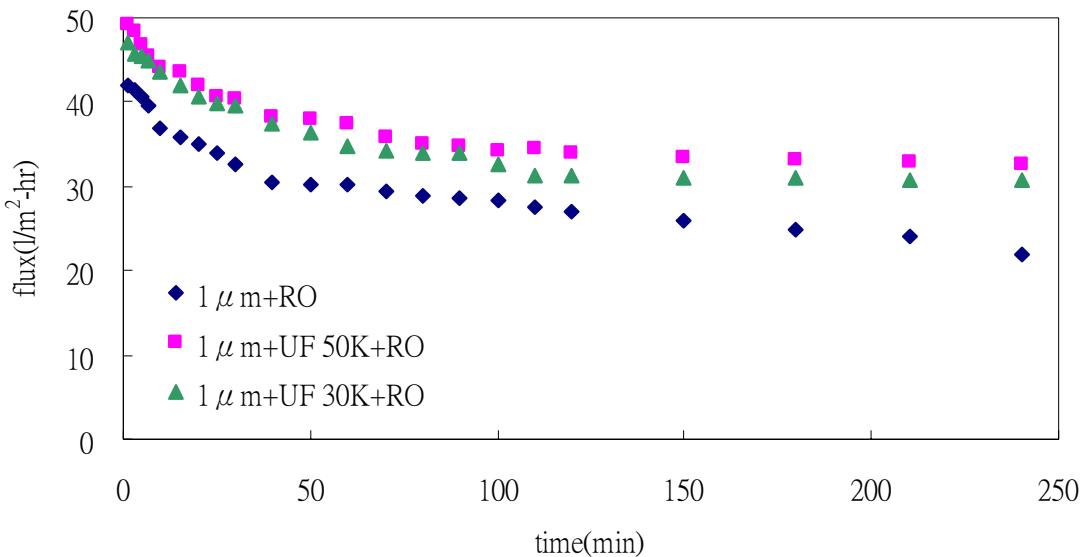


圖 4-33 TEX 經不同前處理之 RO 滲透液通量隨時間變化

(RO操作條件：溫度 30°C；操作壓力 10 kg/cm²；掃流速度 0.1 cm/s)

2. 膜面分析

(1) 以 SEM 觀測 RO 膜之結果，並無法顯示不同前處理水樣對於膜面的影響，所以本文僅列出 RO 膜過濾 KI3 水樣後之 SEM 觀測結果(如圖 4-34~36)，將使用過之膜面與未使用比較，可發現膜面有附著部分的顆粒狀物質，但過濾不同水樣之薄膜間，並無法辨識其差異性。所以後續以 AFM 來分析，由 RO 膜面粗糙度的變化，來討論不同前處理之水質，對於膜面阻塞的影響。

(2) 本研究為比較不同前處理對於膜面積垢的影響，選用過濾 KI3 水樣後之 RO 膜進行 AFM 觀測，而 KI3 水樣之前處理包含經過 1 μm、1 μm+ UF 50K 與 1 μm+ UF 30K，結果如圖 4-37~39 所示，過濾經 1 μm、1 μm+ UF 50K 與 1 μm+ UF 30K 處理水之 RO 膜面粗糙度，分別為 44.40 nm、55.03 nm 與 54.04 nm，與未使用

之 RO 膜的粗糙度比較(如圖 4-10)，顯示使用過後之粗糙度都有減小的現象，原因可能是水中溶質沉積於膜面低凹處所造成。而未經過 UF 前處理之 RO 膜有較小的粗糙度，顯示 UF 前處理所去除之微粒或有機物，對於薄膜積垢的減緩有一定的效果。此外，雖然過濾經 UF 30K 與 UF 50K 前處理之 RO 膜粗糙度差異不大，但是 UF 30K 略小於 UF 50K，此乃是 UF 30K 會使處理水中含有較小之溶質，在 RO 程序中容易進入膜面之低凹處，造成初使滲透液通量下降較快，且膜面粗糙度也會因此較小，所以當到達操作時間 240 分鐘時，經過 UF 30K 前處理之水樣，比經過 UF 50K 前處理者，有較小的 RO 滲透液通量。

4.4.2 飼水水質對 RO 滲透液水質之影響

為了解飼水水質對 RO 滲透液之影響，本節薄膜模組過濾時，濃縮液循環至進流水槽中，操作至清水回收率 20 %，將所收集之滲透液進行水質分析。

(1) KI2 水樣經不同前處理之 RO 滲透液水質如表 4-12，顯示 RO 對於水中懸浮微粒、有機物質與無機鹽類都有很好的去除效果。KI2 水樣經過 UF 過濾後，水中的濁度去除率已達 98 %以上，UF 滲透液再以 RO 過濾，濁度可進一步降至約 0.01 NTU，顯示 RO 的篩除機制可去除比 UF 更細微的顆粒，且僅經過 1 μm 前處理之 RO 滲透液，濁度也可降至 0.02 NTU。有機物質與無機性鹽類的去除部分，經不同前處理之 RO 滲透液則沒有明顯的差異，TOC 的去除率約可達 91 %，而導電度的去除率約可達 96 %。

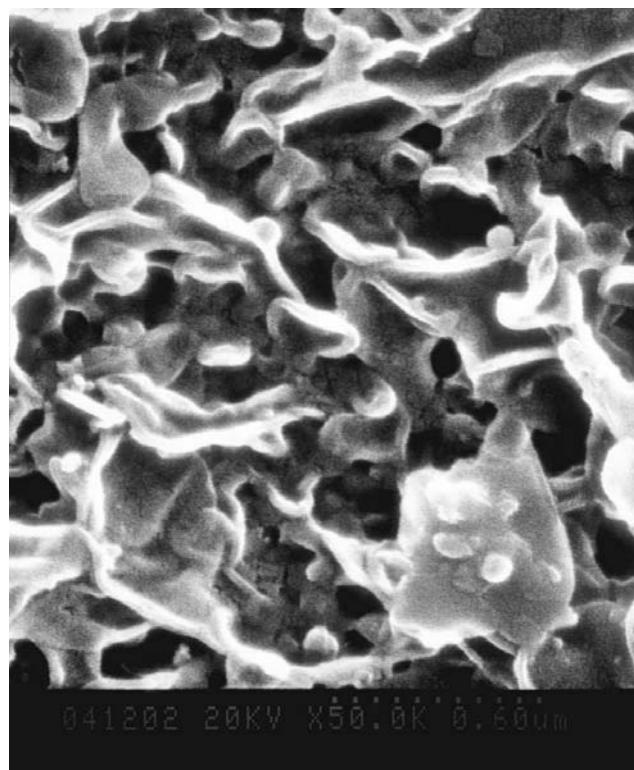


圖 4-34 使用過之 RO 膜面 SEM 觀測結果($KI3 \rightarrow 1\mu m+RO$)

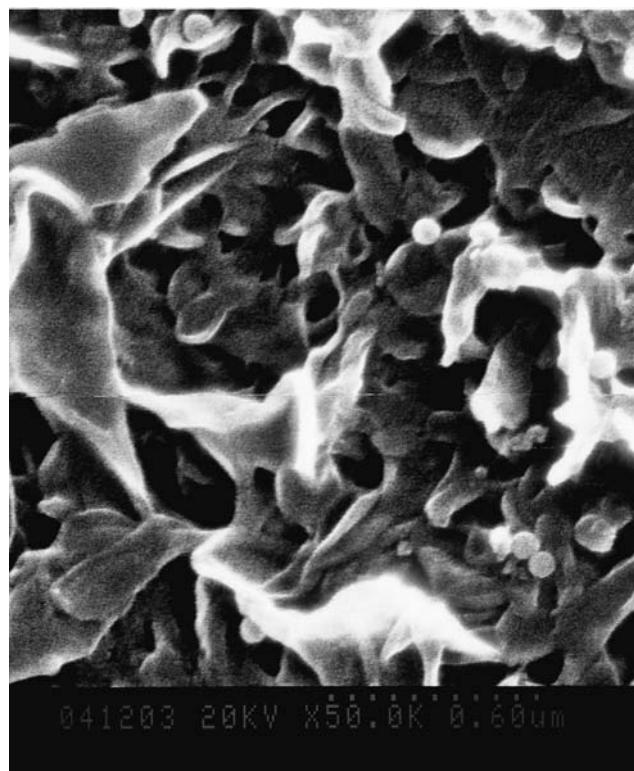


圖 4-35 使用過之 RO 膜面 SEM 觀測結果($KI3 \rightarrow 1\mu m+UF 50K+RO$)

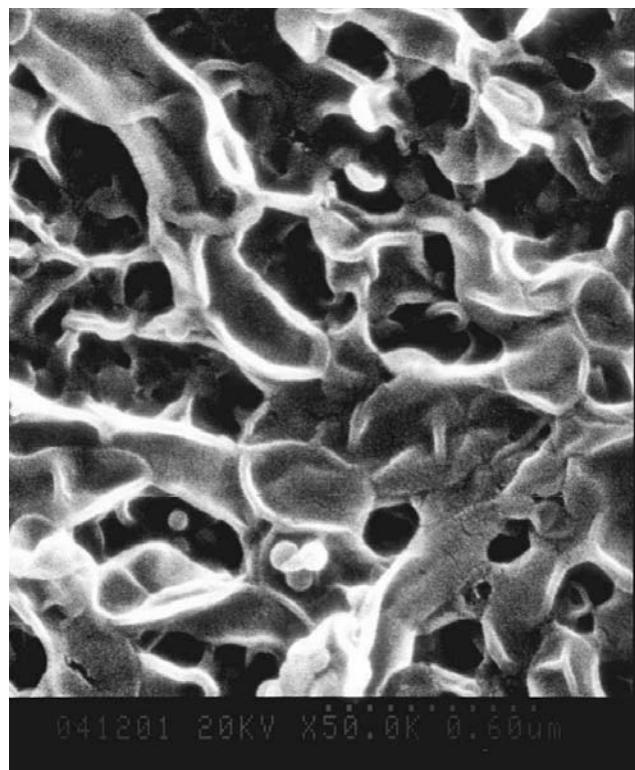


圖 4-36 使用過之 RO 膜面 SEM 觀測結果(KI3 → 1 μ m+UF
30K+RO)

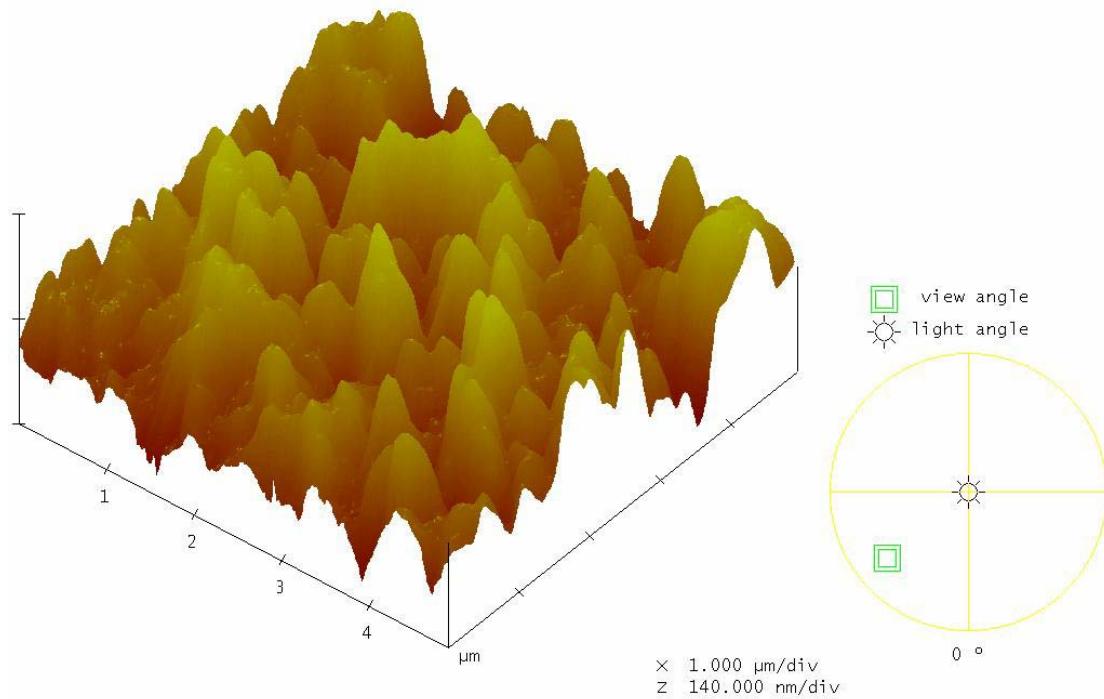


圖 4-37 使用過之 RO 膜面 AFM 觀測結果(KI3 → 1 μ m+RO;
roughness 44.40 nm)

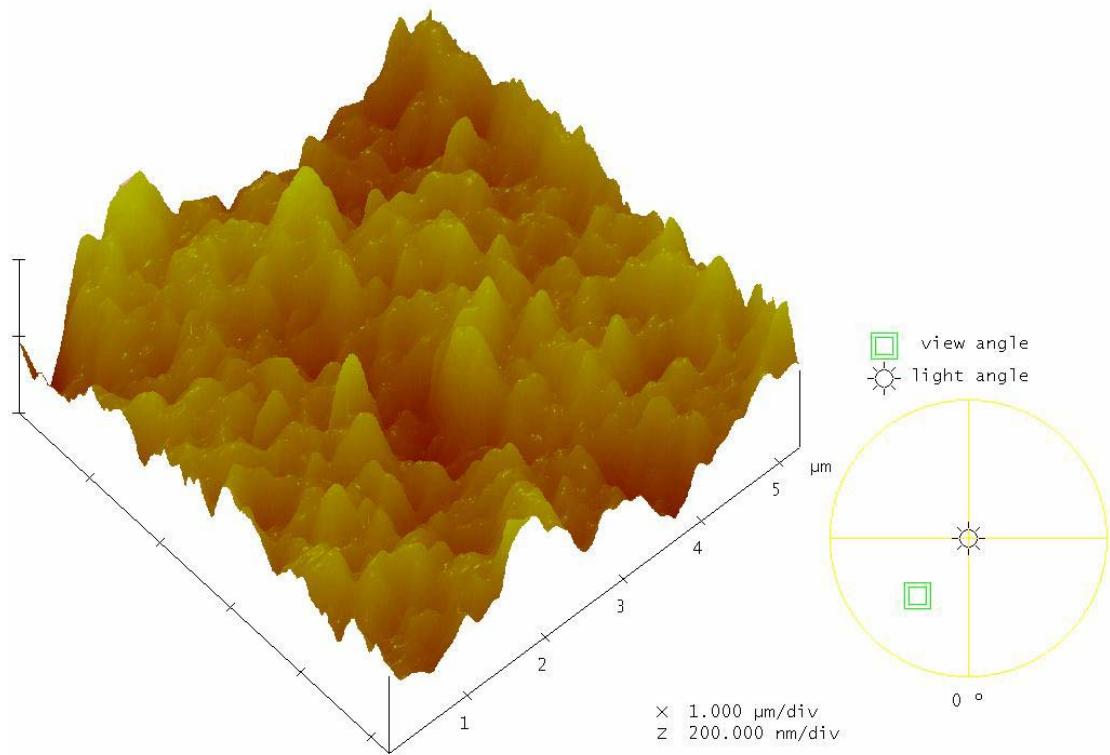


圖 4-38 使用過之 RO 膜面 AFM 觀測結果(KI3 → 1 μ m+UF
30K+RO; roughness 54.04 nm)

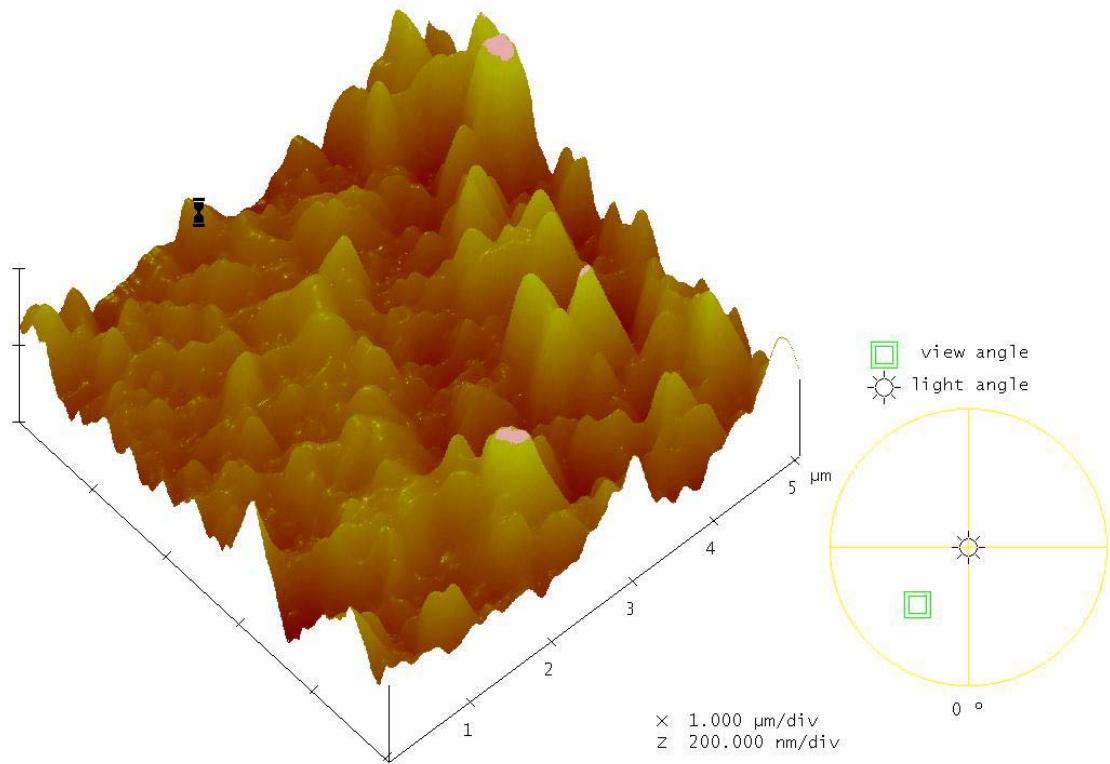


圖 4-39 使用過之 RO 膜面 AFM 觀測結果(KI3 → 1 μ m+UF
50K+RO; roughness 55.03 nm)

表 4-12 KI2 經不同前處理之 RO 滲透液水質
 (RO操作條件：溫度 30°C；操作壓力 10 kg/cm²；掃流速度 0.1 cm/s)

項目	KI2	1μm	1μm+ UF 50K	1μm+ UF 30K	1μm+ RO	1μm+ UF 50K +RO	1μm+ UF 30K +RO
pH	7.51	7.45	7.86	8.02	8.03	8.44	8.24
濁度 (NTU)	43.45	3.66	0.49	0.48	0.02	0.01	0.01
色度 (ADMI)	443.0	429.0	394.0	369.0	20.8	11.1	18.9
導電度 (μs/cm)	4250	4250	4230	4180	161	152	155
TOC(mg/l)	24.8	23.7	21.8	21.7	2.2	2.1	2.2
硬度(mg/l as CaCO ₃)	57.6	57.0	56.8	57.2	1.3	2.5	3.2
鹼度(mg/l as CaCO ₃)	170.0	170.5	168.0	168.0	27.5	35.0	22.5
硫酸鹽 (mg/l)	909.8	885.6	673.1	661.1	5.2	3.6	4.4
氯鹽 (mg/l)	866.3	859.3	722.0	704.5	22.8	18.3	20.5
鐵(mg/l)	0.05	0.05	0.03	0.03	ND	ND	ND
錳(mg/l)	0.17	0.15	0.08	0.08	ND	ND	ND
SDI	MSDI 240.0	MSDI 42.8	6.4	6.3	-	-	-

(2) 表 4-13 為 KI3 水樣經不同前處理之 RO 滲透液水質，滲透液水質與 KI2 經 RO 處理後相類似，RO 可將濁度降至 0.02~0.03 NTU，TOC 降至 1.7~2.3 NTU。然而，導電度與氯鹽則較 KI2 之 RO 滲透液高，原因可能與 KI2 經化學混凝時添加混凝劑，造成 KI3 水樣有較高的導電度，而導電度物質於 RO 以溶解擴散機制去除，當飼水鹽類濃度較高時，由 2-9 與 2-10 式的關係可知，會使滲透液通量下降與鹽通量增加，則滲透液中的鹽類濃度因此較高。

(3) CMP 水樣經不同前處理後之 RO 滲透液如表 4-14 所示，儘管 CMP 原廢水中除濁度物質外，其他物質濃度本來就不高，但 RO 還是有進一步降低的效果，其水質皆優於其他水樣之 RO 滲透液，但是 CMP 經不同前處理者，則沒有明顯的差異。RO 之滲透液濁度可降至 0.01 NTU；TOC 降至 1.2~1.6 mg/l；導電度降至 5~6 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

(4) 表 4-15 中顯示 RO 過濾 TEX 經不同前處理之 RO 滲透液水質，相較於其他水樣，RO 對於 TEX 之滲透液 pH 提升較多，去除效果則與 KI2 及 KI3 相類似，RO 滲透液濁度為 0.01 NTU；TOC 為 1.5~2.1 mg/l；導電度為 121~174 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。由不同水樣為 RO 之飼水皆有相類似的滲透液水質，顯示出 RO 產水水質之穩定性，不會因飼水中的物種或濃度變化，而有太大的改變，因此，RO 之滲透液適於作為水質有相當要求的回用用途，如鍋爐或製程用水等。

表 4-13 KI3 經不同前處理之 RO 滲透液水質
 (RO操作條件：溫度 30°C；操作壓力 10 kg/cm²；掃流速度 0.1 cm/s)

項目	KI3	1μm	1μm+ UF 50K	1μm+ UF 30K	1μm+ RO	1μm+ UF 50K +RO	1μm+ UF 30K +RO
pH	7.29	7.30	8.26	8.04	7.74	8.46	8.44
濁度 (NTU)	14.63	3.33	0.44	0.26	0.03	0.02	0.03
色度 (ADMI)	343.0	332.0	259.2	253.1	15.1	18.0	24.2
導電度 (μs/cm)	4320	4250	4130	4220	238	240	215
TOC(mg/l)	21.8	21.2	19.1	20.5	2.4	1.7	2.3
硬度(mg/l as CaCO ₃)	63.9	62.0	62.2	61.6	1.9	3.2	3.2
鹼度(mg/l as CaCO ₃)	158.0	158.5	156.0	158.0	12.5	15.0	20.0
硫酸鹽 (mg/l)	844.7	722.2	681.4	711.1	8.0	6.2	6.8
氯鹽 (mg/l)	819.0	733.6	727.4	732.5	35.4	27.1	21.5
鐵(mg/l)	0.03	0.02	ND	ND	ND	ND	ND
錳(mg/l)	0.15	0.11	0.08	0.07	ND	ND	ND
SDI	MSDI 138.0	MSDI 35.3		6.0	6.0	-	-

表 4-14 CMP 經不同前處理之 RO 滲透液水質
 (RO操作條件：溫度 30°C；操作壓力 10 kg/cm²；掃流速度 0.1 cm/s)

項目	CMP	1μm	1μm+ UF 50K	1μm+ UF 30K	1μm+ RO	1μm+ UF 50K +RO	1μm+ UF 30K +RO
pH	8.20	8.20	8.07	7.65	7.93	7.90	7.93
濁度 (NTU)	108.10	42.70	0.34	0.23	0.01	0.01	0.01
色度 (ADMI)	-	-	13.3	8.0	9.1	4.6	4.2
導電度 (μs/cm)	110	110	70	70	6	5	6
TOC(mg/l)	8.8	8.8	8.3	7.9	1.2	1.2	1.6
硬度(mg/l as CaCO ₃)	10.2	10.1	10.9	10.9	1.9	1.9	2.5
鹼度(mg/l as CaCO ₃)	23.0	22.5	20.0	20.5	15.0	7.5	10.0
硫酸鹽 (mg/l)	13.5	13.0	11.2	8.0	0.8	0.8	0.9
氯鹽(mg/l)	1.9	1.9	1.7	1.7	0.5	0.5	0.7
鐵(mg/l)	0.21	0.20	ND	ND	ND	ND	ND
錳(mg/l)	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SDI	MSDI 303.0	MSDI 92.3	6.0	5.1	-	-	-

表 4-15 TEX 經不同前處理之 RO 滲透液水質
(RO操作條件：溫度 30 °C；操作壓力 10 kg/cm²；掃流速度 0.1 cm/s)

項目	TEX	1μm	1μm+ UF 50K	1μm+ UF 30K	1μm+ RO	1μm+ UF 50K +RO	1μm+ UF 30K +RO
pH	7.30	7.30	8.15	8.30	8.79	8.50	8.81
濁度(NTU)	3.87	2.33	0.56	0.51	0.01	0.01	0.01
色度 (ADMI)	300.0	300.0	290.4	270.5	14.8	8.9	11.1
導電度 (μs/cm)	4050	4010	4000	3880	121	174	143
TOC(mg/l)	12.5	12.1	9.2	9.0	2.1	1.5	2.0
硬度(mg/l as CaCO ₃)	69.6	68.0	65.8	68.3	1.3	1.3	1.9
鹼度(mg/l as CaCO ₃)	223.0	222.5	215	220	12.5	10.0	12.5
硫酸鹽 (mg/l)	1047.5	1046.0	1016.3	982.9	10.7	5.6	4.7
氯鹽(mg/l)	464.6	459.2	467.3	463.0	16.5	10.1	10.6
鐵(mg/l)	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
錳(mg/l)	0.03	0.03	ND	ND	ND	ND	ND
SDI	MSDI 136.0	MSDI 66.6	3.3	2.7	-	-	-

綜合而言，雖然 RO 可以去除比 UF 更小之顆粒，且僅經由 $1\mu m$ 前處理即進入 RO 之滲透液水質，並不會比經過 UF 前處理者差，但是 RO 的主要功能並不應該設計為處理水中的懸浮性物質，因為由 4.4.1 節滲透液通量的變化可知，如果未使用 UF 過濾為前處理，RO 滲透液通量會隨時間快速下降，使 RO 產水量減少與反洗的頻率增加，因此，當水中含有懸浮微粒存在時，應該預先予以去除，以減少 RO 之負荷。此外，從不同水樣的 TOC 分析顯示，對於不同的有機物質，RO 無法有如同濁度物質或鹽類之去除率，所以如將 RO 用於回收用途對有機物有較高要求時，必須特別注意 RO 的去除效果是否能夠符合。

4.4.3 清水回收率對於 RO 滲透液水質之影響

將濃縮液循環至進流水槽的薄膜操作方式，由於飼水濃度不斷濃縮，可能會對不同物質通過 RO 的濃度產生影響，故本節使用 UF 50K 薄膜過濾 CMP 水樣之滲透液(清水回收率 60%)為模組的飼水，過濾時濃縮液循環至進流水槽中，滲透液另外收集，分別操作至清水回收率為 20%、40%、60% 與 80%，此外，亦進行一組濃縮液與滲透液均不循環之過濾實驗，經量測該組實驗之初始滲透液回收率約為 10.8 %。

圖 4-40 為 CMP 水樣經 UF 50K 處理後於不同清水回收率之 RO 滲透液水質，顯示 RO 對於水中懸浮微粒、有機物質與無機鹽類皆有不錯的去除率。隨著回收率增加，滲透液中的濁度並沒有差異；導電度有增加的趨勢；TOC 則有略微下降的趨勢。而滲透液的 pH 分析，顯示 RO 過濾使滲透液的 pH 有增加的現象。

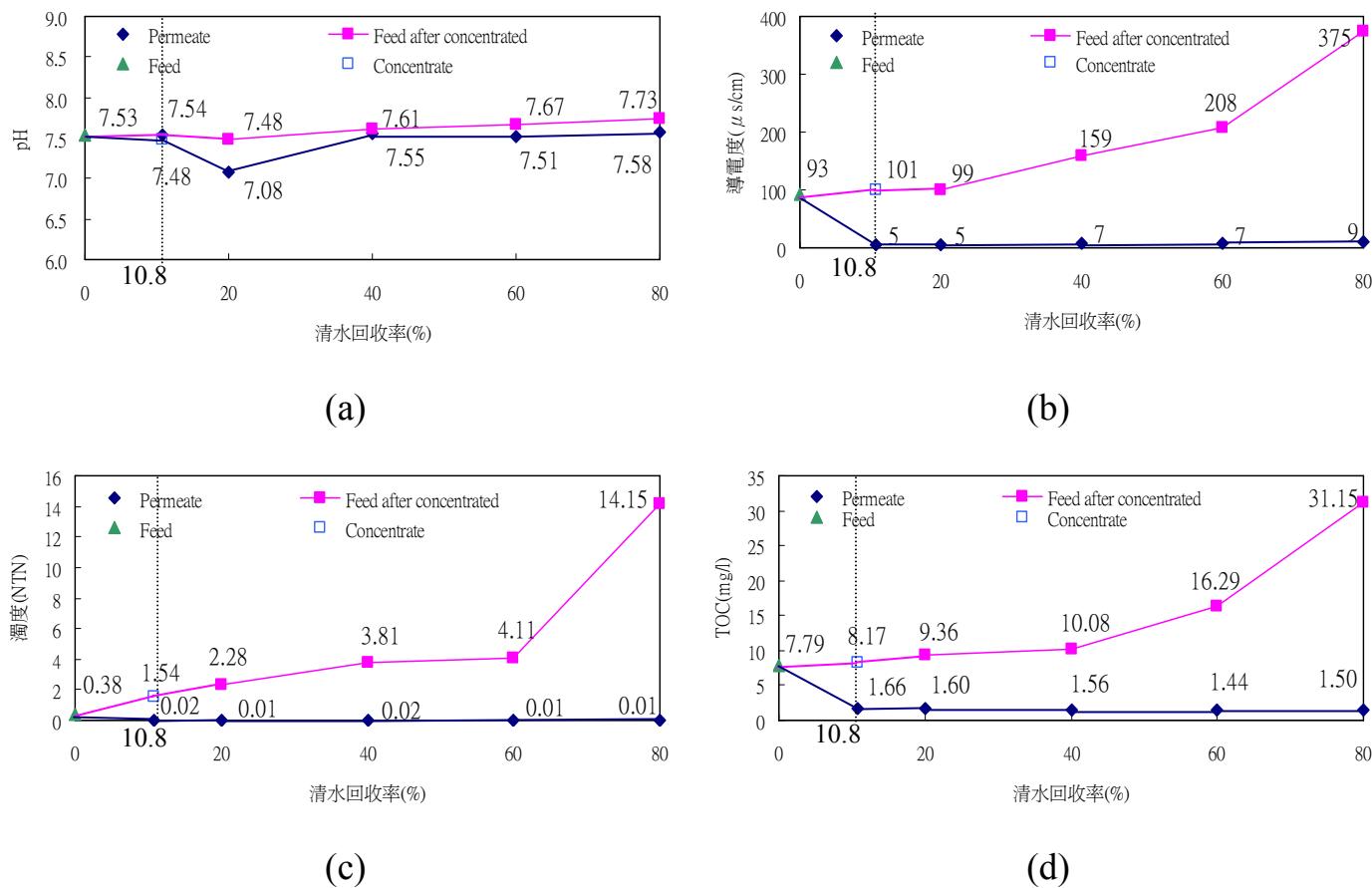


圖 4-40 CMP 經 UF 50 K 處理後於不同清水回收率之 RO 滲透液水質 (a) pH (b) 導電度 (c)濁度 (d) TOC
(操作壓力 10 kg/cm^2 ；掃流速度 0.1 m/s ； 10.8% 為濃縮液不循環之操作方式)

首先，濃縮液不循環的操作方式，其滲透液水質與清水回收率 20 % 者差異不大，顯示濃縮液循環操作方式，於低清水回收率下，對於 RO 滲透液水質的影響不大，後續將以清水回收率 20 % 之滲透液水質與用水標準比較，評估其回用用途。

其次，RO 膜對於懸浮微粒去除主要仍是篩除機制，從 4.3.3 節 CMP 經 UF 過濾之滲透液水質分析，顯示 UF 無法完全去除 CMP 中小於 40 nm 之微粒，而文獻中指出 RO 之膜孔甚小於這個尺寸，直徑約為 3~5 Å(Munir, 1998)，所以 RO 可將濁度進一步降至 0.01 NTU，此外，不同清水回收率之 RO 滲透液濁度，沒有明顯的差異。

而 RO 對於有機物質的去除機制應包含篩除、靜電排斥力與疏水性交互作用。以篩除機制而言，RO 膜的孔洞遠小於 UF 膜，所以 RO 可將 UF 滲透液中的 TOC 進一步降低，再者，從 4.2 節之 RO 膜面分析結果，本研究所使用之 RO 膜於 pH 中性範圍，膜面帶一負電且為疏水性，接觸角約為 78.4°，較 UF 30K 之 72.3° 與 UF 50K 之 59.6° 大，顯示有較大的疏水性，可吸附較多的有機物，所以 RO 對於有機物的去除率也因此增加。而圖 4-40(d)也符合其去除機制，隨著清水回收率增加，膜面形成的阻塞物可攔截更多的有機物，使滲透液中之 TOC 濃度降低，但亦如前節所述，RO 無法有如同濁度物質或鹽類之去除率。

最後，由於 RO 屬於表面緻密薄膜，對於水中無機鹽類的去除應該以溶解擴散機制為主，所以當清水回收率增加時，飼水濃度因此提高，會使得滲透液中的鹽類濃度增加，符合圖 4-40(b) 之導電度分析結果。此外，由 4.2 節之 RO 膜面電性分析，在 pH 7~10 的範圍間，RO 膜會帶負電約為 -30 mV，此負電性也會造成部分鹽類的去除，因此，RO 去除無機鹽類的機制應包含靜電排斥力的影響。

4.5 UF 與 RO 薄膜程序過濾廢水機制與滲透液水質之關係

本節以 CMP 水樣說明 UF 與 RO 過濾機制及對污染物去除率之關係，可繪製一關係如圖 4-41 所示，將廢水的成分區分為水分子、懸浮微粒、有機物質與無機鹽類。

首先為薄膜過濾之滲透液通量，由 4.3.2 節之結果，UF 薄膜過濾初期為標準阻塞模式，滲透液通量受到水中微粒之粒徑分佈與其是否容易附著於膜孔通道有關；薄膜過濾之絕大部分時間以濾餅過濾進行，滲透液通量受到膜面濾餅的特性影響。RO 薄膜之初始滲透液通量，如 2-9 式受到淨驅動壓力的影響，而水中的有機物質與無機鹽類濃度會造成滲透壓，造成淨驅動壓力減小；而本研究之 RO 以掃流式過濾進行，可以濃度極化效應影響較小，過濾時滲透液主要因溶質於膜面的累積而減小。

其次為懸浮微粒的去除，UF 去除懸浮微粒的機制應包含篩除與靜電排斥力，篩除機制使水中大於膜孔的微粒無法通過，達分離的目的，且於膜面形成的濾餅，將會使水中小於膜孔的微粒也被去除；而當微粒具有相當的電性時，除了在標準阻塞階段，不容易附著於膜中孔道，於濾餅過濾階段，形成的濾餅層也較為鬆散，皆會使水分子較容易通過，而有較大的滲透液通量。而 RO 對於微粒也以篩除機制加以去除，由於其膜孔甚小於 CMP 水中的懸浮微粒，所以 RO 對於濁度的去除率大於 99.9 %。

再來為有機物質部分，UF 與 RO 對於有機物質的去除，皆包含有篩除機制、靜電排斥力與疏水性交互作用。從水中有機物的分子量分佈(如圖 4-29)，水中有機物屬於小分子有機物，且皆小於 UF 膜之分子量截留，但是 TOC 的分析(表 4-11)顯示，UF 對於有機物仍有部

分的去除率，原因可能包含兩方面，首先 UF 薄膜過濾時，膜面會形成濾餅，使小於膜孔的分子也有篩除的機會，但是由於有機物之分子量僅為 233 Da 左右，所以此部分的貢獻應該不大；另一方面，於膜面的電性與接觸角量測顯示(表 4-3、4-4)，UF 膜帶有負電，會對帶有負電之有機物產生斥力，因而有部分去除效果，同時膜面為疏水性材質，可吸附有機物而達去除的效果，UF 去除有機物的機制應以此為主。而 RO 方面，其膜孔甚小於 UF 薄膜，其膜孔約為 3~5Å，已經是分子大小的尺度，所以 RO 可藉由膜孔篩除來去除水中的有機物；另一方面，RO 膜面亦帶有負電性，此外，從膜面的接觸角量測，顯示疏水性高於 UF 薄膜，所以由靜電排斥力與疏水性交互作用也可去除水中的有機物，由上述之討論，RO 因而可將 TOC 大幅降低。

最後為無機鹽類的去除機制，UF 雖屬於多孔性薄膜，但仍然對於水中鹽類有去除效果，此部分能力由於膜面帶有一負電荷(表 4-3)，此負電性對水中陰離子產生一斥力，造成薄膜對於陰離子的去除效果，而溶液為維持電中性，所以對陽離子也會有部分的去除效果。RO 屬於表面緻密薄膜，對於水中無機鹽類的去除應該以溶解擴散機制為主，此外，表 4-3 亦顯示 RO 膜面帶一負電，此負電性也會造成部分鹽類的去除，因此，RO 去除無機鹽類的機制應包含靜電排斥力的影響。而從 4.4.3 的實驗的結果，顯示當清水回收率增加時，飼水濃度因此提高，會使得滲透液中的鹽類濃度增加，也符合溶解擴散機制的原理。

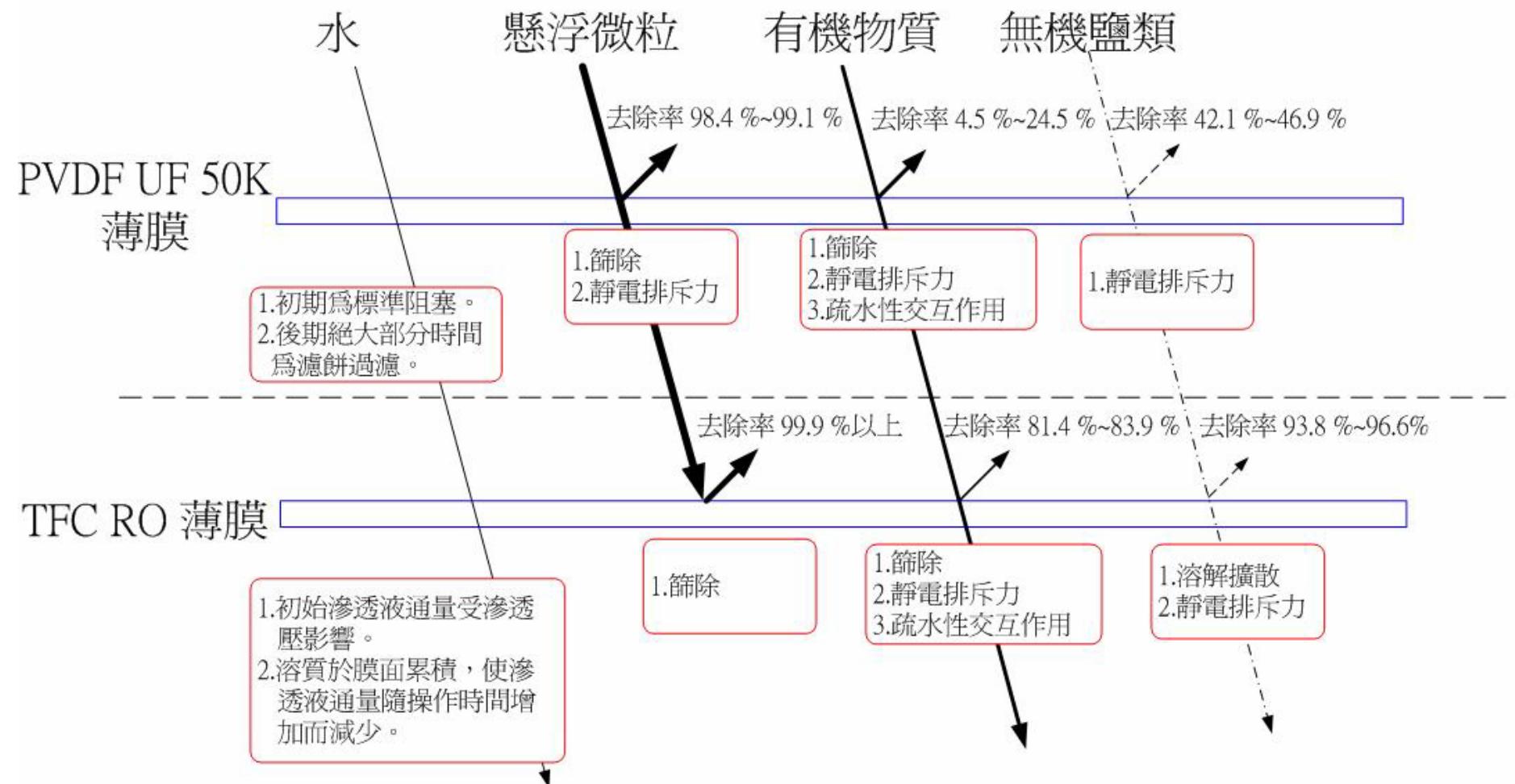


圖 4-41 UF 與 RO 過濾 CMP 廢水之機制與滲透液水質之關係

4.6 UF/RO 薄膜程序回收工業廢水之整體評估

廢水回收再利用的方式，依據不同國家用水政策或廢水回收技術，可以有相當多元的用途，大致可分為：1. 工業用水 2. 農業用水 3. 地下水補充水 4. 生活用水等。然而，目前大眾對於使用回收水仍有疑慮，所以在考量不以人體直接接觸的原則，以及經處理過後的廢水可就近回用的考量下，本研究之薄膜處理水僅就工業用途加以探討。一般而言，藉由不同薄膜程序組合處理廢水，可獲致良好水質之滲透液，而本研究使用 UF/RO 程序處理工業區二級/三級處理水、化學機械研磨廢水與染整廠放流水，結果顯示處理水質良好，幾乎可符合多數之工業用途，然而，研究中亦發現部分問題。因此，本節將 UF/RO 之各階段產水水質(UF 與 RO 之清水回收率分別為 60 % 與 20 %)與產水成本估算加以彙整，以供日後實際應用及相關研究之參考。

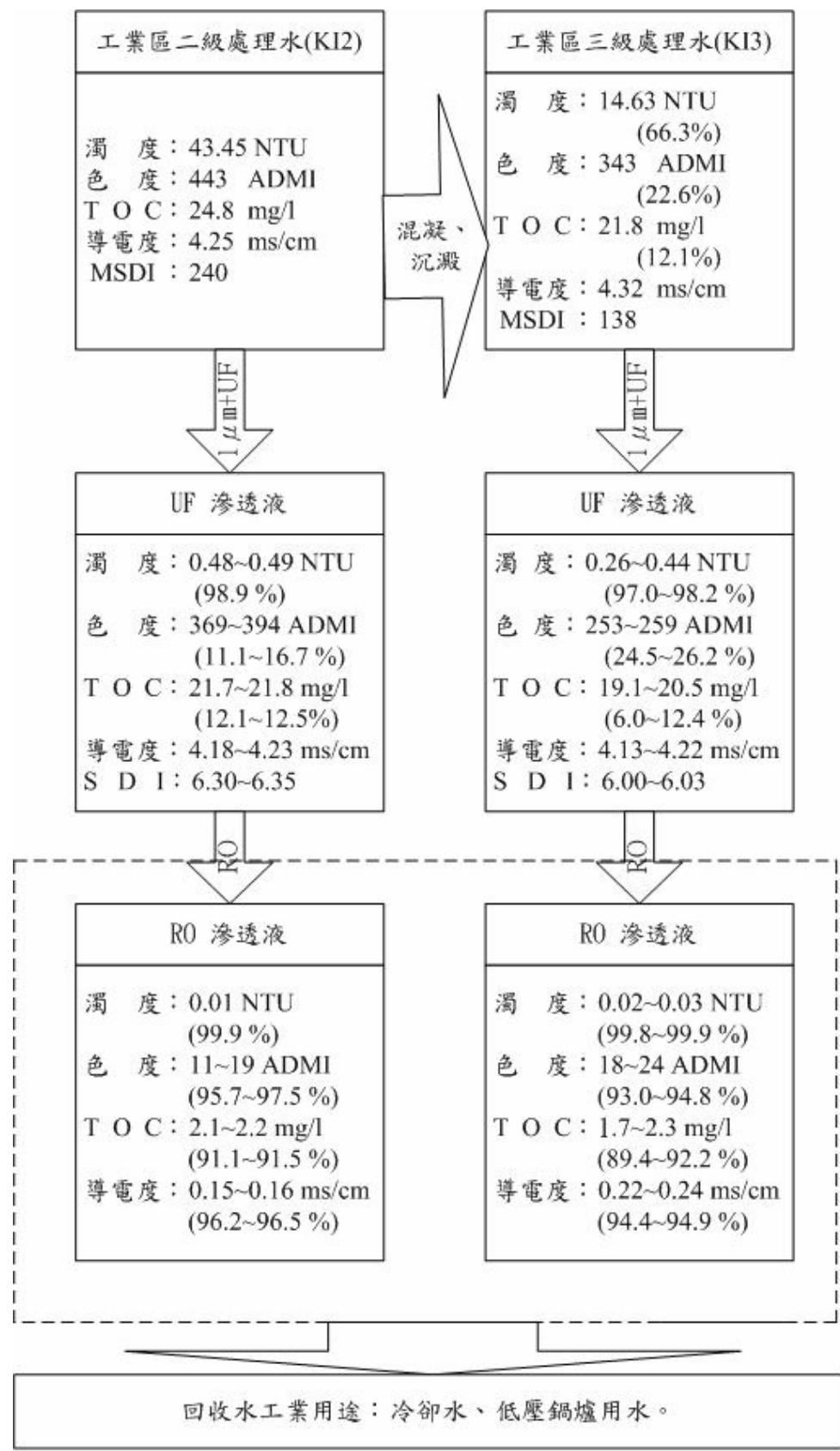
1. 處理程序效率評估

(1)UF/RO 程序處理 KI2 之各階段滲透液水質如圖 4-42 所示，UF 程序之功能乃作為 RO 的前處理，其濁度去除率大於 98 %，有機物也有部分的去除率約為 12%，而導電度則沒有明顯的去除效果。進一步以 RO 程序處理，TOC 與導電度的去除率可達 91 % 與 96 %，顯示 RO 對於水中的小分子有機物與溶解性鹽類有很好的去除效率。如僅以水質來考量(表 4-12)，與美國鍋爐用水與冷卻用水水質標準(表 2-4)比較，滲透液可考慮回用於冷卻水、低壓鍋爐用水，此外，與自來水標準比較，也僅有色度略微超過。

(2) KI3 經不同階段處理後之滲透液水質也彙整如圖 4-42，首先可比較 KI2 之 UF 程序滲透液與 KI3 之水質，顯示 UF 程序對於濁度去除有更好的效果，可以作為混凝沉澱的替代程序。KI2 與 KI3 經過 UF 後之水質，後者皆有較低的濃度，且 SDI 值也較小為 6.00~6.03，顯示越密集的前處理，對於 RO 程序有更好的保護效果。然而，以一般 SDI 判斷依據而言，KI3 經 UF 程序之處理水 SDI 值仍偏高，此乃工業區污水廠的化學混凝可能未達最佳的處理狀態所至。至於後續以 RO 處理後，以水質來考量(表 4-13、表 2-4)，滲透液亦可考量回用於冷卻水、低壓鍋爐用水，至於色度部份稍微偏高，可如前述增加壓力之方案來提升處理效率，增加滲透液的回用用途。

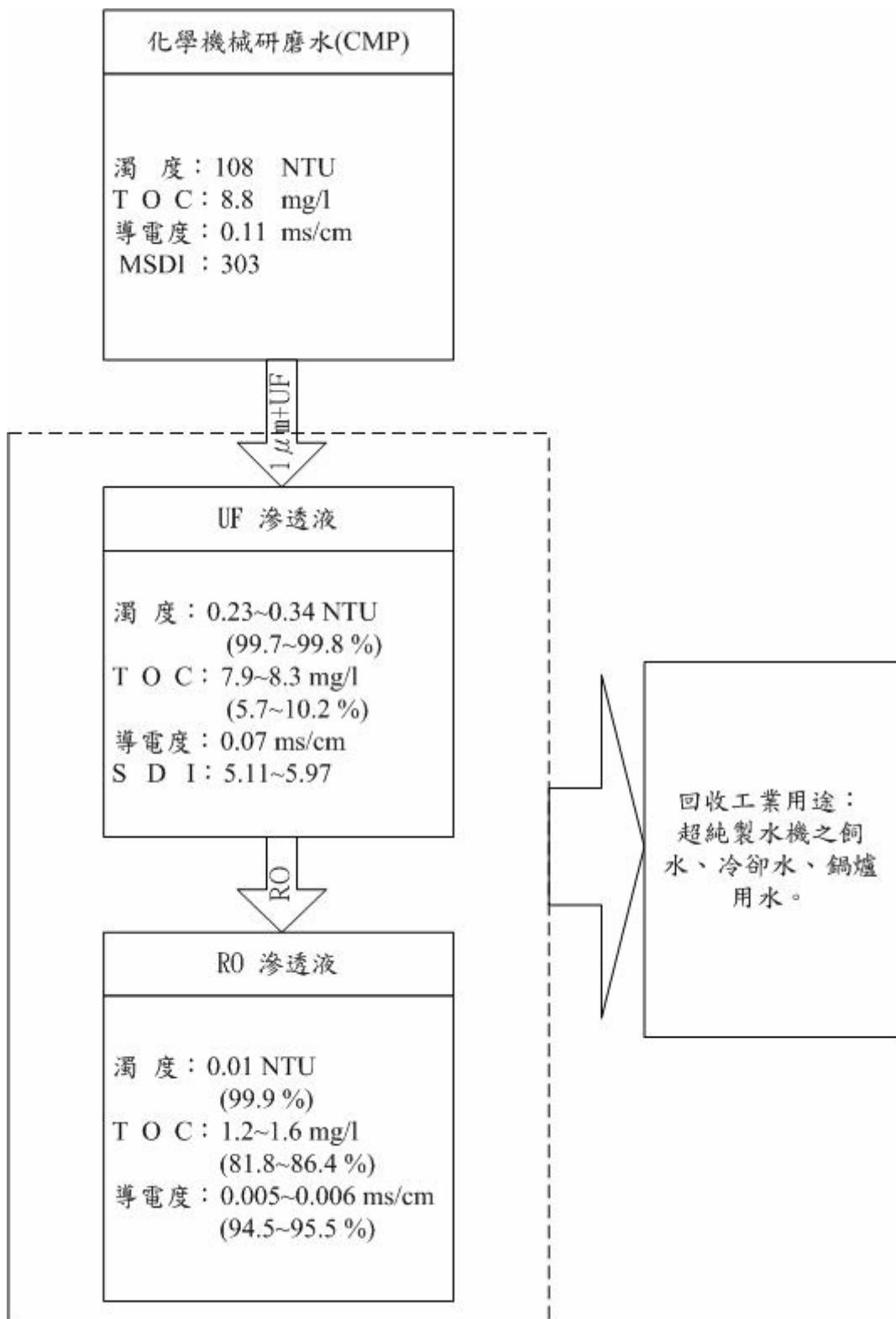
(3) 圖 4-43 為 UF/RO 程序處理 CMP 之各階段滲透液水質。CMP 廢水本身僅有懸浮微顆粒的問題，濁度高達 108 NTU，而導電度與 TOC 皆不高，分別為 0.11 ms/cm 與 8.8 mg/l，經過 UF 程序去除濁度後，已符合自來水標準，再經 RO 處理後，可更進一步提升水質，UF 與 RO 之滲透液皆可回用至冷卻水、鍋爐用水與超純水製水機之飼水(表 4-14、表 2-4、附錄三)。此外，由於半導體業之製程對於水質有嚴格的要求(附錄三)，僅經過 1 道 RO 處理雖無法直接回用，但是其所提升的水質，相信對於超純水機的造水成本，有一定的幫助。

(4) TEX 經 UF/RO 之各階段滲透液水質如圖 4-44，顯示 UF 程序除了對濁度去除率可達 85 % 以上，有機物也有部分的去除率約達 26 %，而有機物之主要成分為色度物質，因此色度去除率最高可達 10 % 左右，此階段因水中含高色度與濁度，還



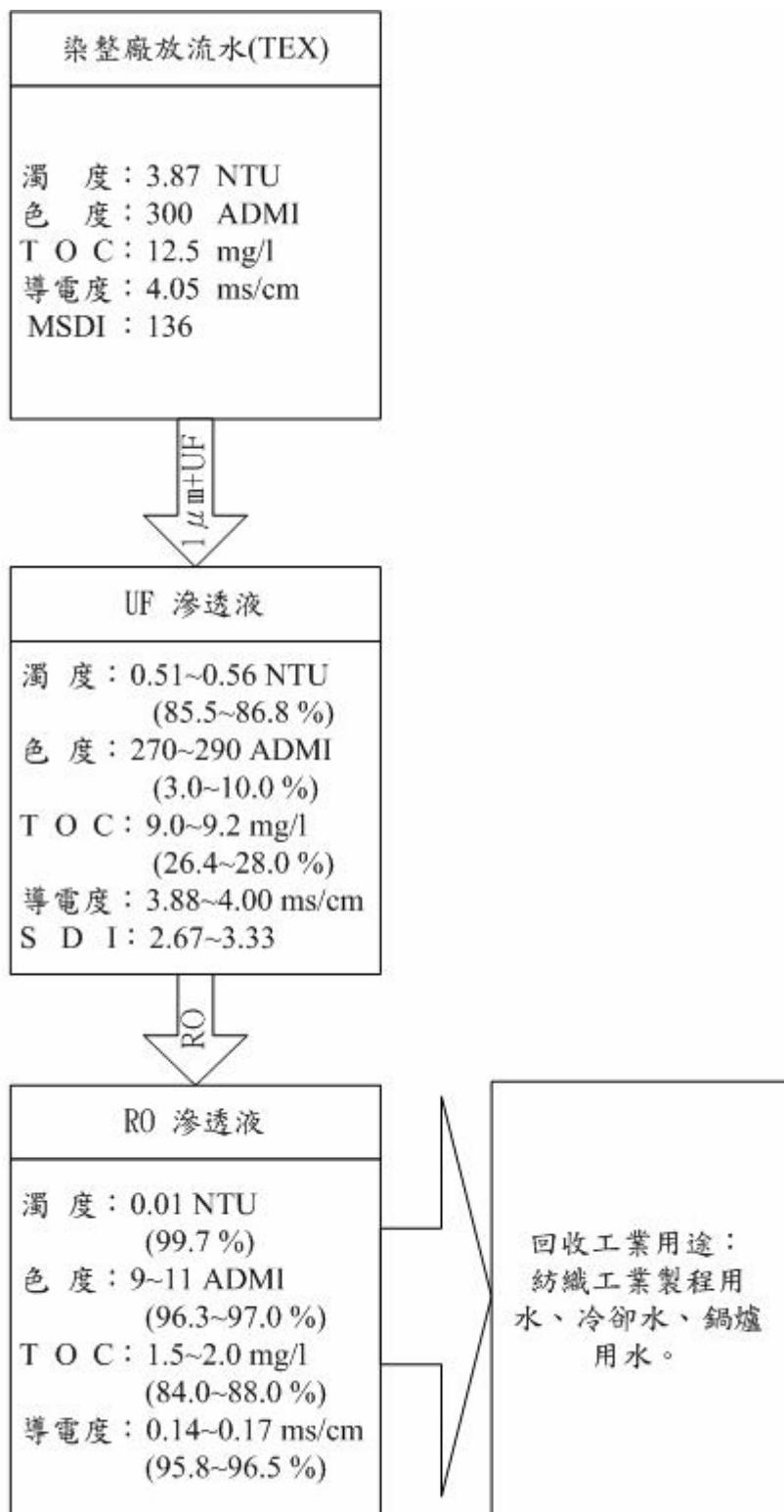
*括弧內表去除率

圖 4-42 UF/RO 程序處理 KI2 與 KI3 之各階段滲透液水質



*括弧內表去除率

圖 4-43 UF/RO 程序處理 CMP 之各階段滲透液水質



*括弧內表去除率

圖 4-44 UF/RO 程序處理 TEX 之各階段滲透液水質

無法進行回用，但 SDI 值為 2.67~3.33，已符合 RO 飼水的要求，但可能需要經常性的反洗。再經過 RO 處理後，色度與導電度去除率可達 96 % 與 95 % 以上，各項水質除 pH 值高出些許外，其他皆符合自來水標準(表 4-15、表 2-4)，可回用之用途包含冷卻水、鍋爐用水與紡織業製程用水，如水中微鹼性沒有不利之影響，pH 值亦可不調整。

上述所建議之滲透液回用用途，僅是將水質與用水標準比較後的考量，而於實際回收再利用廢水時，尚需注意兩點。首先是生物指標方面，因為目前的工業廢水處理系統，通常包含生物處理單元，如由此系統來回收廢水，則水中的微生物可能會有很大的影響；另一方面，由於廢水是經由薄膜系統來回收，而 RO 的滲透液可能會對管線有腐蝕的影響，也必須根據相關指標(如 RSI)加以考量。

2. 產水成本估算

本研究之產水成本估算方式，係利用市售之 4 英吋×40 英吋(直徑×長)薄膜設備作一初步的評估，將支出之項目分為裝置費用、耗材費用、藥品費用與操作電費 4 項，而其他在實廠運作時的人事費用、設備保養及維修費用等，則不列入評估。估算時先將上述 4 種支出，不考慮物價與費率調整等問題，換算為每單位時間內所需的費用，合計後再除以本研究之 RO 程序每單位時間之產水量，即可初步評估不同水樣每單位產水所需的成本。

(1) 裝置費用

A. 40 英吋 UF 設備(包含低壓幫浦及不鏽鋼膜殼)：73,000 元

B. 40 英吋 RO 設備(包含高壓幫浦及不鏽鋼膜殼)：87,000 元

合計：160,000

假設此套設備之使用年限為 10 年，則換算為每單位時間所需費用為 1.83 元/hr。

(2) 耗材費用

- A. 40 英吋螺捲式 UF： 20,000 元/支
- B. 40 英吋螺捲式 RO： 19,000 元/支
- C. 1 μm 前置濾心： 300 元/支

參考廢水薄膜處理技術應用與推廣手冊與新竹工業區廢水回收再利用規劃，UF 更換頻率每 3 年 1 次；RO 更換頻率每 4 年 1 次；前置濾心更換頻率每週 1 次，則換算為每單位時間所需費用為 3.09 元/hr(薄膜處理技術應用與推廣手冊，2000；新竹工業區廢水回收再利用規劃，2003)。

(3) 藥品費用

- A. 氫氧化鈉： 18 元/公斤
- B. 檸檬酸： 60 元/公斤

參考廢水薄膜處理技術應用與推廣手冊與新竹工業區廢水回收再利用規劃，藥洗頻率每月 1 次，每次調配 100 公升 0.1% 之氫氧化鈉與 2 % 之檸檬酸，分別進入薄膜系統循環 30 分鐘，則換算為每單位時間所需費用為 0.17 元/hr(薄膜處理技術應用與推廣手冊，2000；新竹工業區廢水回收再利用規劃，2003)。

(4) 操作電費：

馬達用電量皆為 1 HP=0.75 KW，若工業用電以每度 2 元來計算，則電費為 3 元/hr。

合計每單位時間所需之費用為 8.09 元/小時，除以本研究之 RO

程序每單位時間之產水量，可得不同水樣之造水成本(如表 4-16 所示)，KI2、KI3、CMP 與 TEX 分別為 31.1、27.7、13.1 與 27.4 元/噸。而這個成本的估算還有人事費、設備保養及維修費用等未考慮，且耗材之更換頻率也需經過實廠模組評估，此外，部分水樣的 SDI 值偏高，亦可能使造水成本偏高，所以進行實際廢水回收工作前，應根據廢水回收廠的實際條件，而有更詳細的估算。

以目前國內工業的而言，取水多採用地下水或河川地表水，由於地下水僅需取得水權，無需付地下水使用費，且地表水亦只要申請即可，也無需付使用費，此外，若採用自來水使用，購水成本僅約 10 元/噸(徐毓蘭，2004)，與本研究之造水成本相較，仍有一段相當大的差距；另一方面，由於水污費尚未徵收，各廠商以放流水標準為廢水處理之目標，因此，現階段若非缺水時期，廢水回收缺乏經濟誘因，UF/RO 程序回收廢水應無法獲得多數廠商的採用。然而，基於零排放的目標與用水合理化的考量下，未來徵收水污費、調整水價及以法規規範各產業之水回收再利用率後，比較傳統的廢水處理程序，以 UF/RO 程序回收廢水，仍然具有優勢與可行性。

表 4-16 UF/RO 薄膜程序之造水成本

	KI2	KI3	CMP	TEX
RO 程序之產水量* (l/hr)	260.0	292.4	615.7	295.2
造水成本(元/噸)	31.1	27.7	13.1	27.4

*- 由 4.4 節 RO 過濾經 UF 50K 前處理水樣之平均通量，乘 40 英吋 RO 膜過濾面積 (7.6 m^2)

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究為探討 UF/RO 程序回收至不同水質用途之可行性，選擇 KI2、KI3、CMP 及 TEX 四種廢水進行 UF 或 RO 膜操作探討，針對滲透液通量、薄膜過濾機制與滲透液水質特性等加以研究，獲致如下結論：

1. 本研究以 UF 過濾四種水樣之滲透液通量探討中，薄膜阻塞機制皆可由 Hermia 模式模擬，認為以標準阻塞與濾餅過濾兩種現象為主，而經由阻力串聯模式的阻抗值計算，也顯示 UF 過濾廢水主要以濾餅過濾進行。薄膜過濾初期為標準阻塞階段，在滲透液通量變化方面，此時需考量水中微粒粒徑分佈與膜孔孔徑大小，以及微粒是否受膜面特性影響而容易附著；在濾餅過濾階段，濾餅特性會影響滲透液通量的變化，亦受到微粒粒徑與靜電斥力的影響。此外，薄膜使用後之剖面 SEM 分析，皆於膜面形成濾餅，且有部分微粒附著於膜中孔道，符合模式模擬的結果。
2. UF 程序可大幅降低水樣之 SDI 值，KI2、KI3、CMP 與 TEX 分別降至 6.3、6.0、6.0 與 3.3，依文獻此時仍對 RO 膜有很高的阻塞趨勢，然而經過 UF 前處理之水樣，可維持較佳的 RO 滲透液通量，顯示 UF 前處理仍有其必要性。而 AFM 觀測 KI3 水樣之結果，RO 過濾未經過 UF 前處理之水樣後，膜面有較小的粗糙度，原因是水中有較多溶質沉積於膜面低凹處所造成，此部分亦顯示 UF 對於 RO 積垢的減緩有一定的效果。

3. 以 CMP 廢水說明 UF 與 RO 過濾之機制與滲透液水質之關係，依廢水的成分，可區分為懸浮微粒、有機物質與無機鹽類來探討。UF 去除懸浮微粒的機制應包含篩除與靜電排斥力，而 RO 對於微粒也以濾餅篩除加以去除，且由於其膜孔甚小於 UF 薄膜，所以 RO 可進一步降低 UF 滲透液之濁度。
4. UF 與 RO 對於有機物質的去除，皆包含有篩除機制、靜電排斥力與疏水性交互作用。UF 薄膜過濾時，膜面會形成濾餅，使小於膜孔的分子也有篩除的機會，但是由於有機物之分子量遠小於 UF 之分子量截留，所以篩除應非主要之機制；另一方面，UF 膜帶有負電，會對帶有負電之有機物產生斥力，因而有部分去除效果，同時膜面為疏水性材質，可吸附有機物而達去除的效果，UF 去除有機物的機制應以此為主。而 RO 方面，其膜孔約為 $3\text{~}5\text{\AA}$ ，已是分子大小的尺度，所以 RO 可藉由膜孔篩除來去除水中的有機物，此外，RO 膜面亦帶有負電性，且疏水性高於 UF 薄膜，所以 RO 可將 TOC 大幅降低。
5. 在無機鹽類的去除方面，UF 屬於多孔性薄膜，無法由篩除將離子性物質去除，其對於導電度的去除效果，應該由膜面所帶電性造成。而 RO 屬於表面緻密薄膜，對於水中無機鹽類的去除應該以溶解擴散機制為主，此外，RO 膜面亦帶一負電，所以 RO 去除無機鹽類的機制亦應包含靜電排斥力的影響。
6. 水樣經 UF/RO 程序處理後，KI2 與 KI3 之滲透液濁度、色度及導電度去除率，分別為 99 %、95 % 及 96 % 以上，上述水質與自來水標準比較，僅色度微幅超過標準，處理水可用於冷卻水與低

壓鍋爐用水；CMP 之滲透液濁度去除率可達 99 % 以上，處理水可作為超純水製水機的飼水；TEX 之滲透液色度與導電度去除率，分別為 96 % 與 95 % 以上，處理水符合自來水與紡織業用水標準，僅 pH 值有偏高之現象。然而，如果要將廢水回用，除了水質符合用水標準外，尚需考量微生物與管線腐蝕等問題。

7. 經過初步之成本估算，KI2、KI3、CMP 與 TEX 使用 UF/RO 程序之造水成本，分別為 31.1、27.7、13.1 與 27.4 元/噸，以工業取水現狀而言，造水成本偏高，但若基於零排放的目標與用水合理化的考量下，配合相關經濟誘因與法令政策，如徵收水污費、調整水價及以法規規範各產業之水回收再利用率，則 UF/RO 程序回收廢水與傳統的廢水處理程序比較，仍具有優勢與可行性。

5.2 建議

1. 研究顯示 RO 薄膜對於有機物的去除率雖可達 80~90 %，但仍無法達到有如同濁度與導電度的高去除率，是否還需考量其他之去除機制，實有進一步研究的必要。
2. 一般認為 SDI 測試與水中懸浮性物質有關，但本研究的 UF 滲透液的 SDI 值仍有偏高的現象，水中的導電度或有機物是否會影響 SDI 測試濾膜的透水性，有待後續實驗來加以了解。
3. 本研究之薄膜過濾僅進行實驗室之批次實驗，操作時間較短，無法探討長期操作下之薄膜阻塞問題，後續可以實廠模組來進行驗證。

4. 本研究之 UF/RO 造水成本僅為初步的評估，尚有如人事費用、設備保養及維修費用等未考慮，且耗材之更換頻率也需經過實廠模組評估，若要進行實際廢水回收工作，實有待更詳細的估算。

參考文獻

1. Abdessemed, D. and G. Nezzal, "Treatment of primary effluent by coagulation-adsorption-ultrafiltration for reuse," *Desalination*, Vol. 152, pp. 367-373(2002).
2. Afonso, M. D., A. M. B. Alves and M. Mohsen, "Crossflow microfiltration of marble processing wastewaters," *Desalination*, Vol. 149, pp. 153-162(2002).
3. Akbari, A. S. Desclaux, J. C. Remigy and P. Aptel, "Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane," *Desalination*, Vol. 149, pp. 101-107(2002).
4. Balannec, B., G. Gésan-Guiziou, B. Chaufer, M. Rabiller-Baudry and G. Daufin, "Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration," *Desalination*, Vol. 147, pp. 89-94(2002).
5. Bellona, C., J. E. Drewes, P. Xu and G. Amy, "Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review," *Water Research*, Vol. 38, pp. 2795-2809(2004).
6. Bick, A. and G. Oron, "Assessing the linkage between feed water quality and reverse osmosis membrane performance," *Desalination*, Vol. 137, pp. 141-148(2001).
7. Blöcher, C., J. Dorda, V. Mavrov, H. Chemiel, N.K. Lazaridis and K.A. Matis, "Hybrid flotation-membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater," *Water Research*, Vol. 37, pp. 4018-4026(2003).
8. Blöcher, C., M. Noronha, L. Fünfrocken, J. Dorda, V. Mavrov, H. D. Janke and H. Chmiel, "Recycling of spent process water in the food industry by an integrated process of biological treatment and

- membrane separation," *Desalination*, Vol. 144, pp. 143-150(2002).
- 9. Bruggen, B. V., H. K. Jeong, A. D. Francis, G. Jerogen and V. Carlo, "Influence of MF pretreatment on NF performance for aqueous solutions containing particles and an organic foulant," *Separation and Purification Technology*, Vol. 36, pp. 203-213(2004).
 - 10. Cassano, A., J. Adzet, R. Molinari, M.G. Buonomenna, J. Roig and E. Drioli, "Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry," *Water Research*, Vol.37, No. 10, pp. 2426-2434(2003).
 - 11. Cassano, A., R. Molinari and E. Drioli, "Saving of water and chemical in tanning industry by membrane process," *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 40, pp. 443-450(1999).
 - 12. Chang, J. S., L. J. Tsai and S. Vigneswaran, "Experimental investigation of the effect of particle size distribution of suspended particles on microfiltration," *Water Science and Technology*, Vol. 34, pp. 133-140(1996).
 - 13. Chang, S., T. A. Waite, A. I. Schäfer and A. G. Fane, "Adsorption of trace steroid estrogens to hydrophobic hollow fiber membranes," *Desalination*, Vol. 146, pp. 381-386(2002).
 - 14. Chmiel, H., M. Kaschek, C. Blöcher, M. Noronha and V. Mavrov, "Concepts for the treatment of spent process water in the food and beverage industries," *Desalination*, Vol. 152, pp. 307-314(2002).
 - 15. Dagmar, Š., M. Petr, J. W. Richard and V. Pavlína, "Influence of ionic strength and pH of dispersed systems on microfiltration," *Desalination*, Vol.163, pp.323-332(2004).
 - 16. Durham, B., M. M. Bourbigot and T. Pankratz, "Membranes as pretreatment to desalination in wastewater reuse: operating experience in the municipal and industrial sectors," *Desalination*, vol. 138, pp. 83-90(2001).

17. Elimelech, M., X. Zhu, A. Childress and S. Hing, "Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 127, pp. 101-109(1997).
18. Hermia, J., "Constant pressure blocking filtration laws — application to power-law non-newtonian fluids," *Institution of Chemical Engineers*, Vol. 60, pp. 183-187(1982).
19. Hilal, N., H. Al-Zoubi, N. A. Darwish, A. W. Mohammad and M. Abu Arabi, "A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy," *Desalination*, Vol. 170, pp. 281-308(2004).
20. How, Y. N. and E. Menachem, "Influence of colloidal on rejection of trace organic contaminants by reverse osmosis," *Journal of Membrane Science*, Vol. 244, pp. 215-226(2004).
21. Kaiya, Y., Y. Itoh, K. Fujita and S. Takizawa, "Study on materials in the membrane treatment process for potable water," *Desalination*, Vol. 106, pp. 71-77(1996).
22. Kang, S. K. and K. H. Choo, "Use of MF and UF membranes for reclamation of glass industry wastewater containing colloidal clay and glass particles," *Journal of Membrane Science*, Vol. 223, pp. 89-103(2003).
23. Karabelas, A. J., S. G. Yiantsios, Z. Metaxiotou, N. Andritsos, A. Akiskalos, G. Vlachopoulos and S. Stavroulias, "Water and materials recovery from fertilizer industry acidic effluents by membrane processes," *Desalination*, Vol. 138, pp. 93-102(2001).
24. Karakulski, K. and A. W. Morawski, "Purification of copper wire drawing emulsion by application of UF and RO," *Desalination*, Vol. 131, pp. 87-95(2000).
25. Karakulski, K. and A. W. Morawski, "Treatment of spent emulsion

- from a cable factory by an integrated UF/NF membrane system," *Desalination*, Vol. 149, pp. 163-167(2002).
26. Kim, S. L., J. P. Chen and Y. P. Ting, "Study on feed pretreatment for membrane filtration of secondary effluent," *Separation and Purification Technology*, Vol. 29, pp. 171-179(2002).
 27. Konieczny, K., "Modelling of membrane filtration of natural water for potable purposes," *Desalination*, Vol. 143, pp. 123-139(2002).
 28. Koyuncu, I., D. Topacik and E. Yuksel, "Reuse of reactive dyehouse wastewater by nanofiltration: process water quality and economical implications," *Separation and Purification Technology*, Vol. 36, pp. 77-85(2004).
 29. Lee, N., G. Amy, J. P. Croué and H. Buisson, "Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane(MF/UF) filtration by natural organic matter(NOM)," *Water Research*, Vol. 38, pp. 4511-4523(2004).
 30. Lee, Y. and M. M. Clark, "Modeling of flux decline during crossflow ultrafiltration of colloidal suspensions," *Journal of Membrane Science*, Vol. 149, pp. 181-202(1998).
 31. Li, X., W. Li, S. Lu, A. Wang, Q. Zhu and Y. Ling, "Treating dyeing waste water by ceramic membrane in crossflow microfiltration," *Desalination*, Vol. 149, pp. 199-203(2002).
 32. Li, X. Z. and Y. G. Zhao, "Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse," *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 39, pp. 249-255(1999).
 33. Lin, S. H. and M. L. Chen, "Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse," *Water Research*, Vol.31, pp.868-876(1997).
 34. López-Ramírez, J. A., D. S. Márquez and J. M. Q. Alonso, "Comparison studies of feedwater pre-treatment in a reverse osmosis pilot plant," *Desalination*, Vol. 144, pp. 347-352(2002).

35. Marcucci, M., G. Ciardelli, A. Matteucci, L. Ranieri and M. Russo, "Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes," *Desalination*, Vol. 149, pp. 137-143(2002).
36. Marcucci, M., G. Nosenzo, G. Capannelli, I. Ciabatti, D. Corrieri and G. Ciardelli, "Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies," *Desalination*, Vol. 138, pp. 75-82(2001).
37. Miyaki, H., S. Adachi, K. Suda and Y. Kojima, "Water recycling by floating media and nanofiltration at a soft drink factory," *Desalination*, Vol. 131, pp. 47-53(2000).
38. Mohammadi, T., M. Kazemimoghadam and M. Saadabadi, "Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil water emulsions," *Desalination*, Vol. 157, pp. 369-375(2003).
39. Mozia, S., M. Tomaszewska and A. W. Morawski, "Studies on the effect of humic acids and phenol on adsorption — ultrafiltration process performance," *Water Research*, Vol. 39, pp. 501-509(2005).
40. Mujeriego, R. and T. Asano, "The role of advanced treatment in wastewater reclamation and reuse," *Water Science and Technology*, Vol. 40, pp. 1-9(1999).
41. Munir, C., "Ultrafiltration and microfiltration handbook," *Technomic*, Lancaster(1998).
42. Nicolaisen, B., "Developments in membrane technology for water treatment," *Desalination*, Vol. 153, pp. 355-360(2002).
43. Noronha, M., T. Britz, V. Mavrov, H. D. Janke and H. Chmiel, "Treatment of spent process water from a fruit juice company for purposes of reuse: hybrid process concept and on-site test operation of a pilot plant," *Desalination*, Vol. 143, pp. 183-196(2002).

44. Nyström, M., A. Pihlajamäki, R. Liikanen and M. Mänttäri, "Influence of process conditions and membrane/particle interaction in NF of Wastewaters," *Desalination*, Vol. 156, pp. 379-387(2003).
45. Paul, D. R., "Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis," *Journal of Membrane Science*, Vol. 241, pp. 371-386(2004).
46. Peng, W., I. C. Escobar and D. B. White, "Effects of water chemistries and properties of membrane on the performance and fouling — a model development study," *Journal of Membrane Science*, Vol. 238, pp. 33-46(2004).
47. Qin, J. J., M. H. Oo, M. N. Wai, C. M. Ang, F. S. Wong and H. Lee, "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(2003).
48. Renbi, B. and H. F. Leow, "Microfiltration of activated sludge wastewater—the effect of system operation parameters," *Separation and Purification Technology*, Vol. 29, pp. 189-198(2002).
49. "Reverse Osmosis and Nanofiltration," *American Water Works Association*, Denver(1999).
50. Richard, W. B., "Membrane technology and applications," *John Wiley & Sons*, New York(2004).
51. Ridel, K., B. Girard and R. W. Lencki, "Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification," *Journal of Membrane Science*, Vol. 139, pp. 155-166(1998).
52. Rozzi, A., M. Antonelli and M. Arcari, "Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse," *Water Science and Technology*, Vol. 40, pp. 409-416(1999).
53. Shon, H. K., S. Vigneswaran, I. S. Kim, J. Cho and H. H. Ngo,

- “Effect of pretreatment on the fouling of membranes: application in biologically treated sewage effluent,” *Journal of Membrane Science*, Vol. 234, pp. 111-120(2004).
54. Smith, A. J., J. Khow, B. Londge and G. Bavister, “Desalination of poor quality brackish groundwater for non-potable use,” *Desalination*, Vol. 139, pp. 207-215(2001).
 55. Song, L., “Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling,” *Journal of Membrane Science*, Vol. 139, pp. 182-200(1998).
 56. Suthanthararajan, R., E. Ravindranath, K. Chitra, B. Umamaheswari, T. Ramesh and S. Rajamani, “Membrane application for recovery and reuse of water from treated tannery wastewater,” *Desalination*, Vol. 164, pp. 151-156(2004).
 57. Tansel, B., W. Y. Bao and I. N. Tansel, “Characterization of fouling kinetics in ultrafiltration systems by resistances in series model,” *Desalination*, Vol. 129, pp. 7-14(2000).
 58. Viero, A. F., A. C. R. Mazzarollo, K. Wada and I. C. Tessaro, “Removal of hardness and COD from retanning treated effluent by membrane process,” *Desalination*, Vol. 149, pp. 145-149(2002).
 59. Vrijenhoek, E. M., S. Hong and M. Elimelech, “Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes,” *Journal of Membrane Science*, Vol. 188, pp. 115-128(2001).
 60. Weber, J. W. J. and LeBoeuf E. J., “Processes for advanced treatment of water,” *Water Science and Technology*, Vol. 40, pp. 11-19(1999).
 61. Wong, F. S., J. J. Qin, M. N. Wai, A. L. Lim and M. Adiga, “A pilot study on a membrane process for the treatment and recycling of spent final rinse water from electroless plating,” *Separation and Purification Technology*, Vol. 29, pp. 41-51(2002).

62. Yalcin, F., I. Koyuncu, I. Oztürk and D. Topacik, "Pilot scale UF and RO studies on water reuse in corrugated board industry," *Water Science and Technology*, Vol. 40, pp. 303-310(1999).
63. Yeom, C. K., S. H. Lee and J. M. Lee, "Effect of the ionic characteristics of anionic solutes in reverse osmosis," *Journal of Membrane Science*, Vol. 169, pp. 237-247(2000).
64. Yianatos, S. G. and A. J. Karabelas, "An assessment of the silt density index based on RO membrane colloidal fouling experiments with iron oxide particles," *Desalination*, Vol. 151, pp. 229-238(2002).
65. Yoon, Y., G. Amy, J. Cho and N. Her, "Effects of retained natural organic matter(NOM) on NOM rejection and membrane flux decline with nanofiltration and ultrafiltration," *Desalination*, Vol. 173, pp. 209-221(2005).
66. Zhu, A., W. Zhu, Z. Wu and Y. Jing, "Recovery of clindamycin from fermentation wastewater with nanofiltration membranes," *Water Research*, Vol. 37, pp. 3718-3732(2003).
67. 「工業廢水逆滲透處理」，經濟部工業局(1994)。
68. 王潔瑩，「以氯氣及乙炔/氯氣電漿改質法提昇聚四氟乙烯膜面親水性之研究」，中原大學化學工程研究所碩士論文(2004)。
69. 「台灣地區廢污水再利用潛勢整體評估」，經濟部水利署水利規劃試驗所(2003)。
70. 李佩玲，「極微薄膜技術處理染料水溶液之研究」，國立台灣科技大學化學工程研究所碩士論文(2003)。
71. 周珊瑚，「淤泥指數(SDI)的測定方法及在淨水處理上的應用」，自來水會刊，第二十卷，第三期，第 16-21 頁(2001)。
72. 徐毓蘭，「工業廢水回收再利用策略探討」，國立台北大學資源管

- 理研究所碩士論文(2004)。
73. 「紡織染整業工業用水效率提升及回收再利用技術手冊」，經濟部工業局(2003)。
74. 許惠如，「以電滲透及流線電位決定薄膜之界達電位」，中原大學化學工程研究所碩士論文(2001)。
75. 陳彥旻，「半導體化學機械研磨廢水回收處理再利用技術研究」，國立成功大學環境工程研究所碩士論文(2003)。
76. 曾國祐，「以超過濾處理半導體廠化學機械研磨廢水之研究」，國立台灣科技大學化學工程研究所碩士論文(2002)。
77. 黃明樟，「薄膜程序處理染整業放流水回收再利用之研究」，淡江大學水資源及環境工程研究所碩士論文(2001)。
78. 「塑膠製品業工業用水效率提升及回收再利用技術手冊」，經濟部工業局(2003)。
79. 「新竹工業區廢水回收再利用規劃」，經濟部水利署水利規劃試驗所(2003)。
80. 楊叢印，「結合電過濾/電透析技術處理 CMP 廢水並同步產製電解水之研究」，國立中山大學環境工程研究所博士論文(2003)。
81. 溫子文、陳仁仲、李東峰，「台灣地區工業用水再生利用技術現況及發展趨勢」，永續產業發展，第一卷，第 47-56 頁(2002)。
82. 「廢水薄膜處理技術應用與推廣手冊」，經濟部工業局(2000)。
83. 鄭華安，「工業區廢水二級處理放流水回收再利用技術研究」，國立成功大學環境工程研究所碩士論文(2001)。
84. 環境生物技術廢水處理小組，「生物技術在廢水處理之應用」，第十三卷，第二期，第 398-407 頁(2002)。

附錄

附錄一 Hermia 模式模擬 UF 過濾結果

附錄二 UF 薄膜 SEM 觀測結果

附錄三 美國半導體工業用水標準

附錄一 Hermia 模式模擬 UF 過濾結果

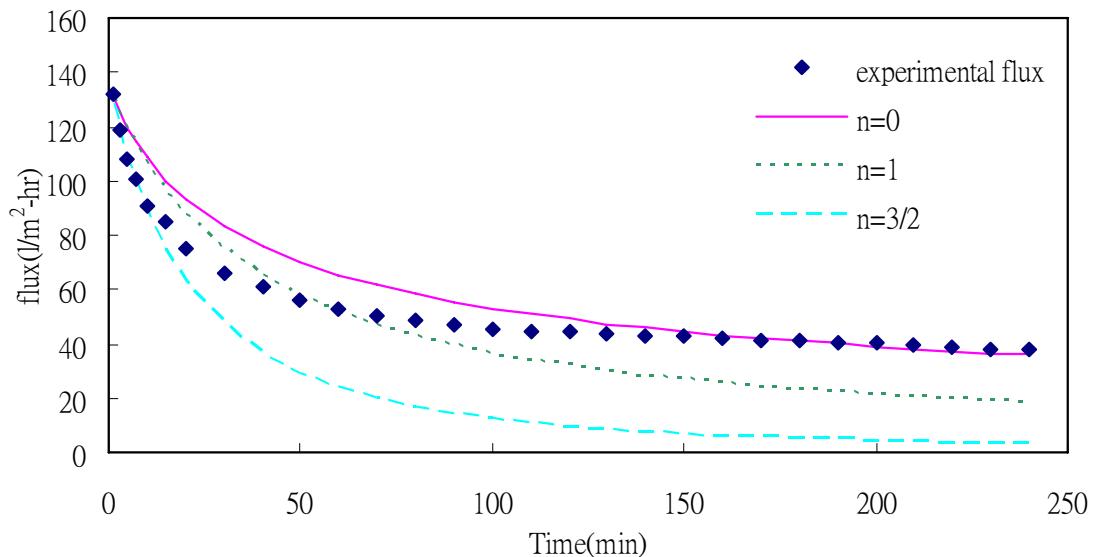


圖 1. UF 50K 過濾 KI3 之 Hermia 模式模擬結果

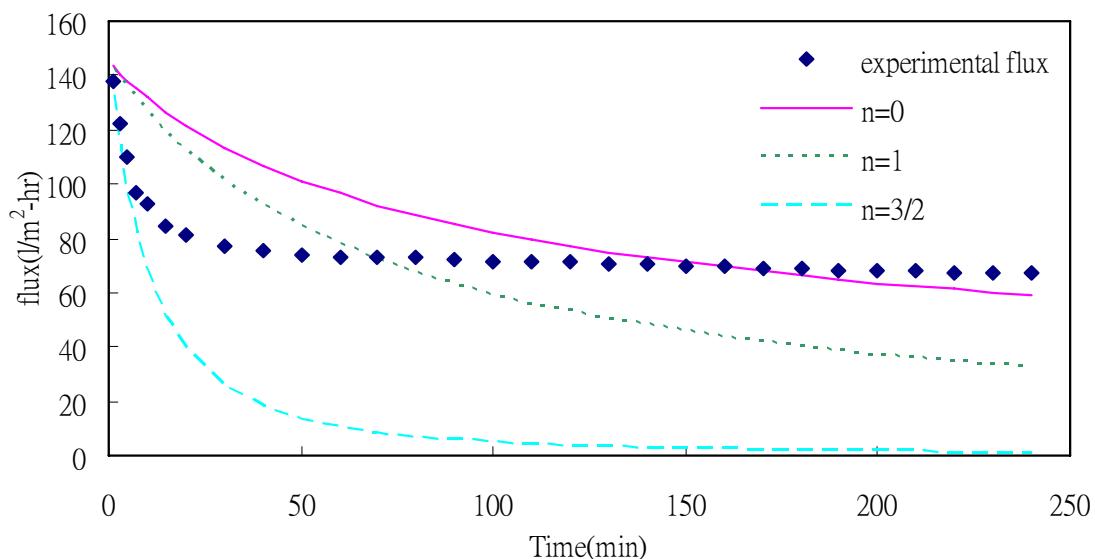


圖 2. UF 50K 過濾 CMP 之 Hermia 模式模擬結果

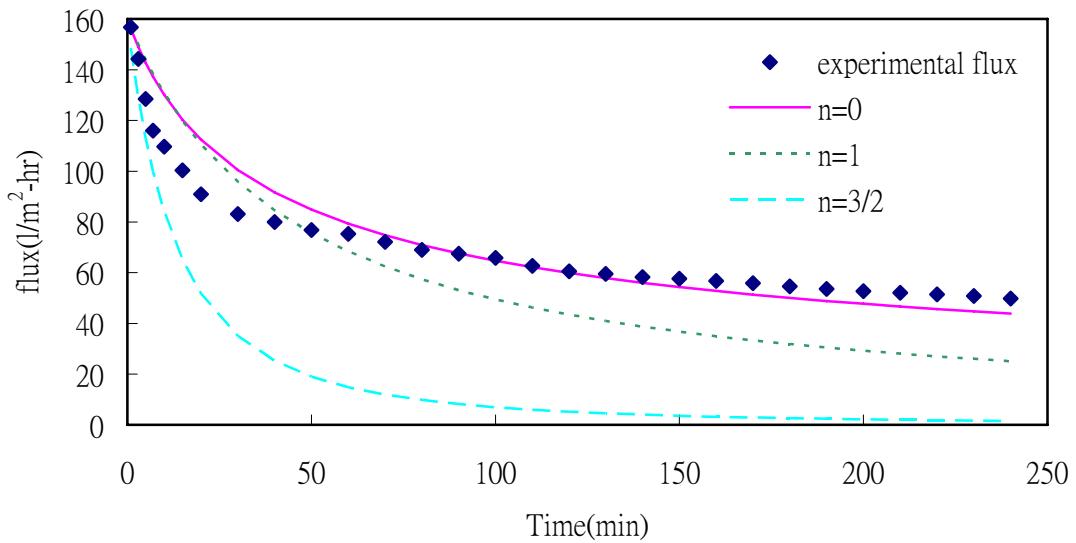


圖 3. UF 50K 過濾 TEX 之 Hermia 模式模擬結果

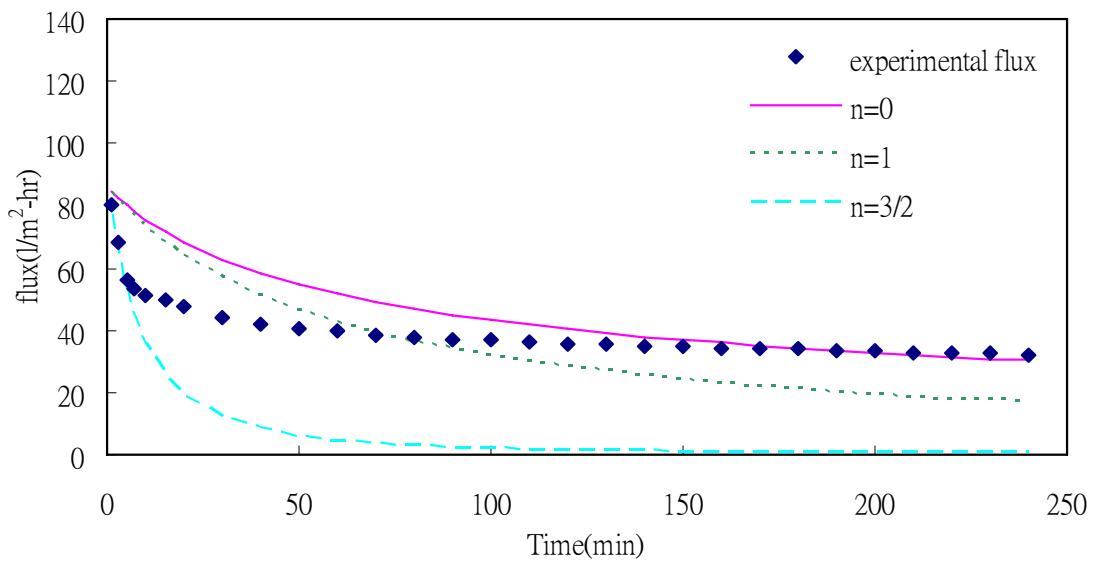


圖 4. UF 30K 過濾 KI2 水樣之 Hermia 模式模擬結果

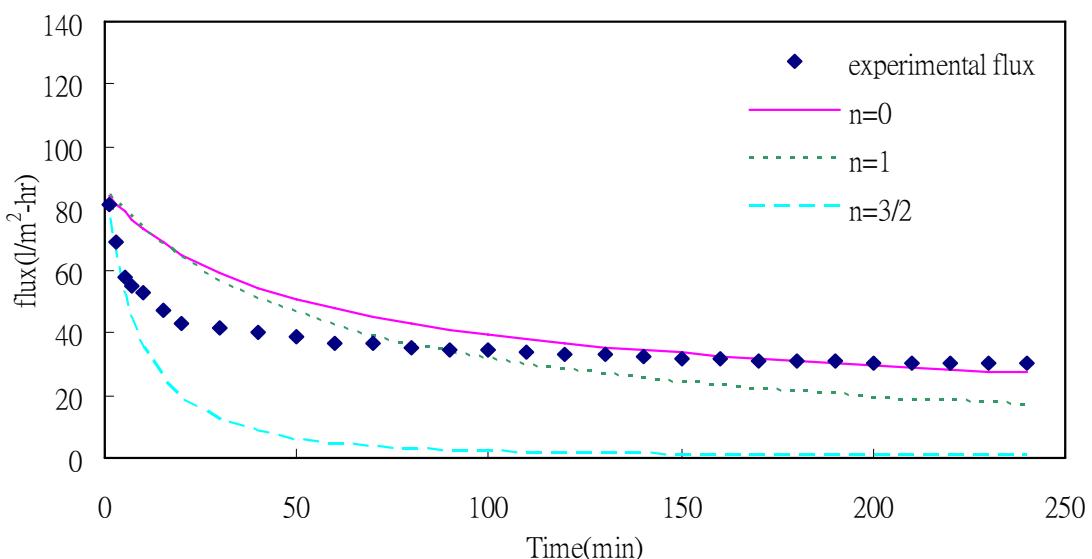


圖 5. UF 30K 過濾 KI3 之 Hermia 模式模擬結果

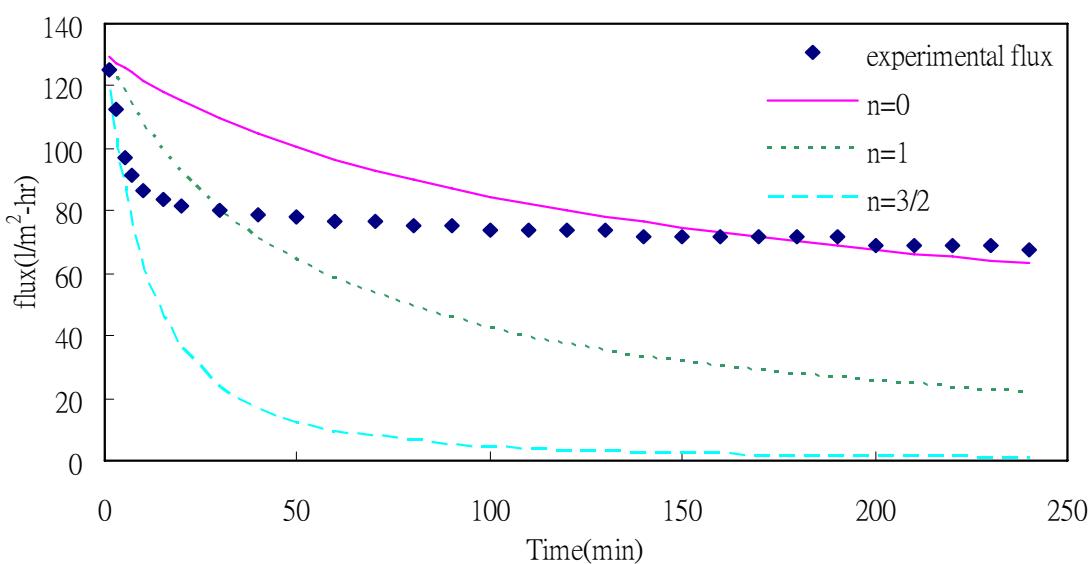


圖 6. UF 30K 過濾 CMP 之 Hermia 模式模擬結果

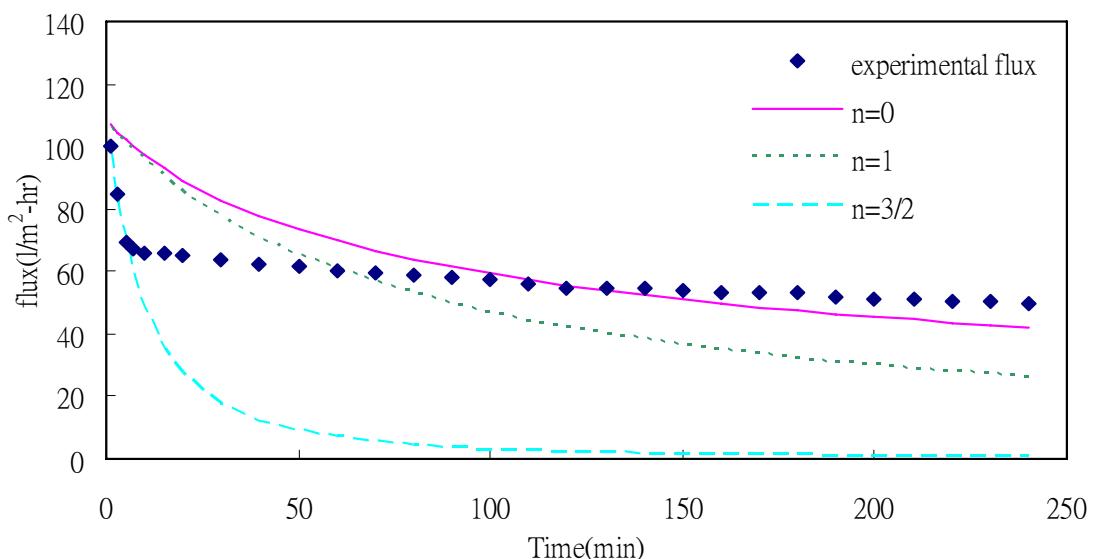


圖 7. UF 30K 過濾 TEX 之 Hermia 模式模擬結果

附錄二 UF 薄膜 SEM 觀測結果

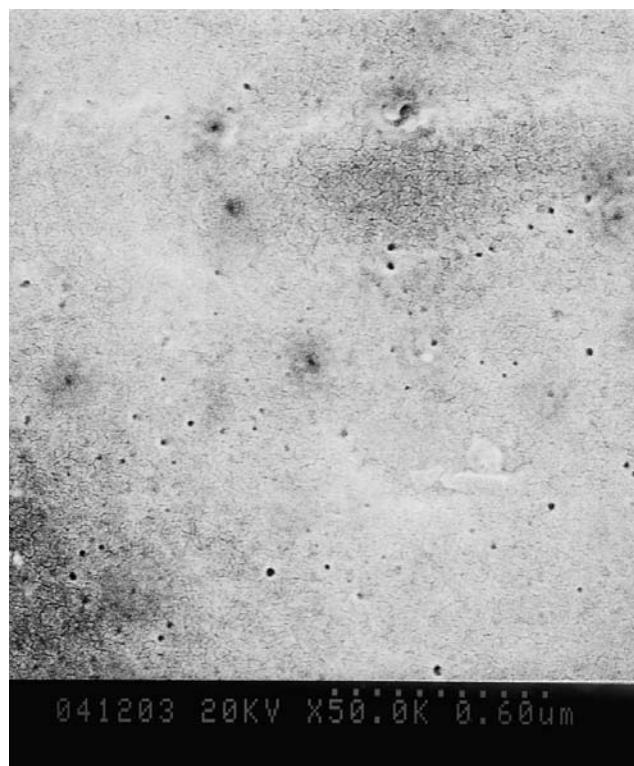


圖 1. 過濾 KI3 後將濾餅沖洗去除之 UF 50K 薄膜正面 SEM 觀測

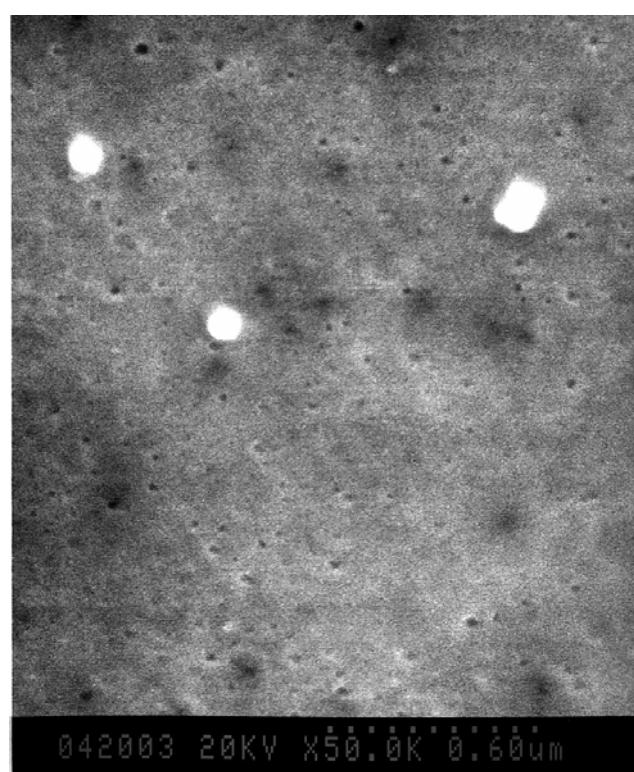
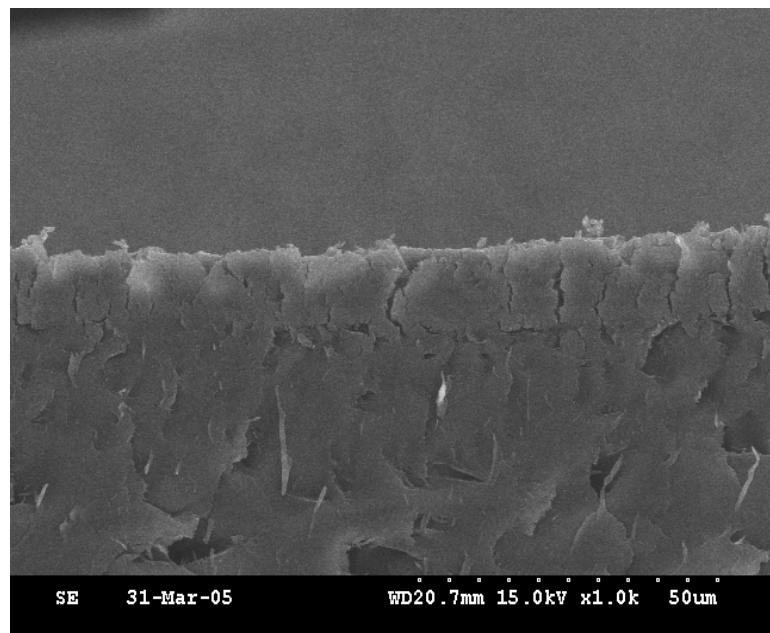


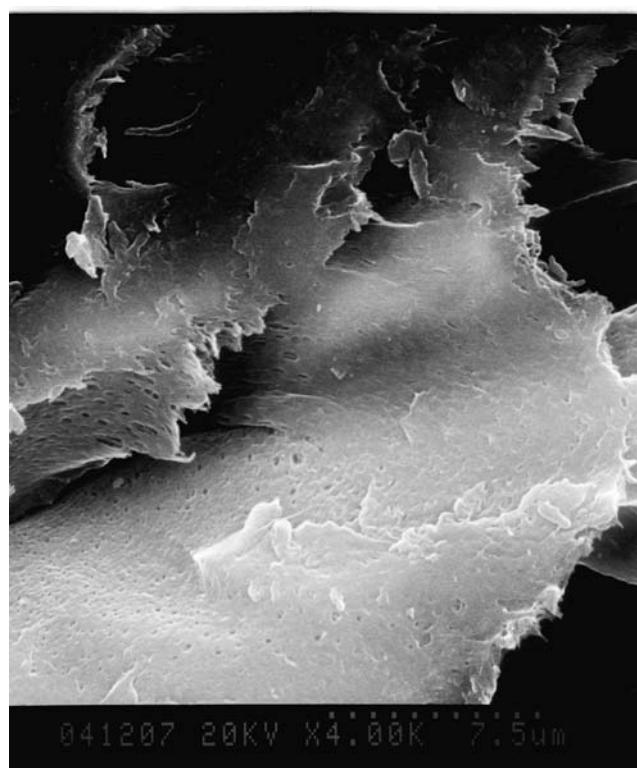
圖 2. 過濾 CMP 後將濾餅沖洗去除之 UF 50K 薄膜正面 SEM 觀測



圖 3. 過濾 TEX 後將濾餅沖洗去除之 UF 50K 薄膜正面 SEM 觀測



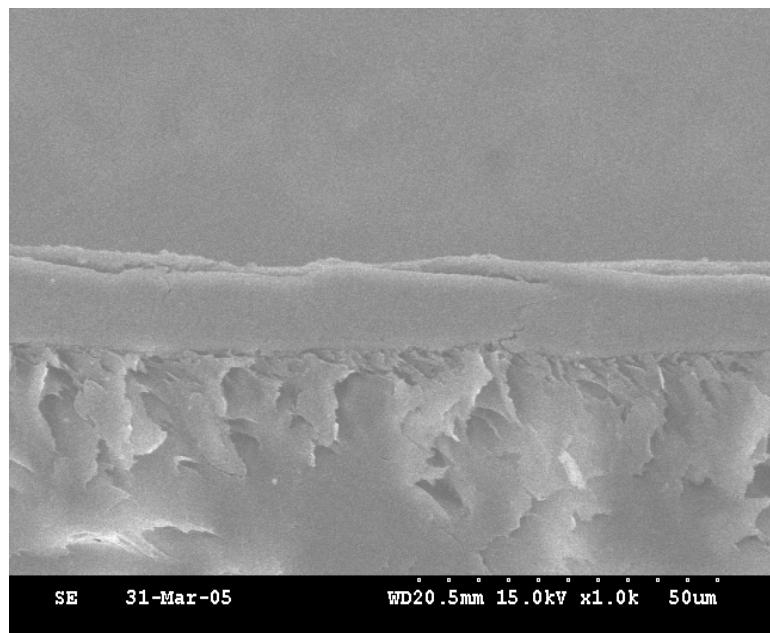
(a)



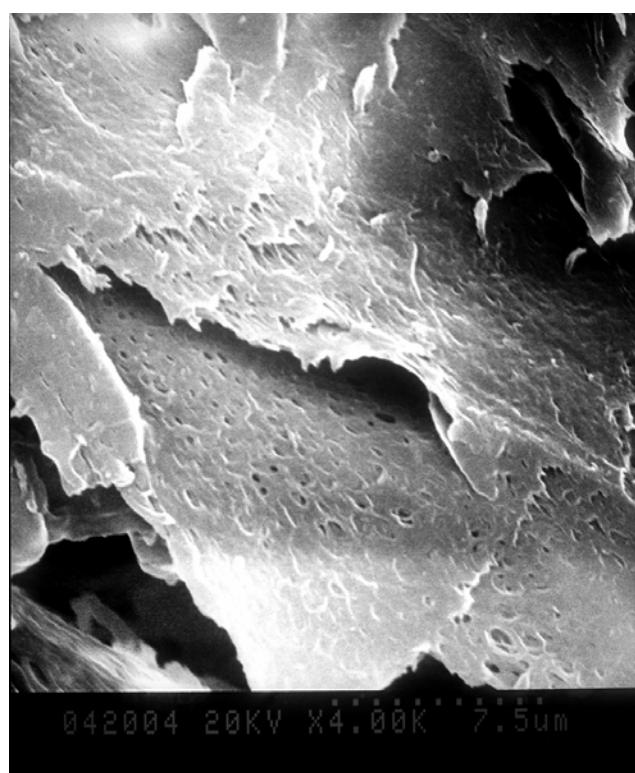
(b)

圖 4. 過濾 KI3 後之 UF 50K 薄膜剖面 SEM 觀測結果

(a)1000X(b)4000X



(a)



(b)

圖 5. 過濾 TEX 後之 UF 50K 薄膜剖面 SEM 觀測結果

(a)1000X(b)4000X

附錄三 美國半導體工業用水標準

表 1. 美國半導體工業用純水指標(楊叢印，2003)

項目	I 級	II 級	III 級	IV 級
殘渣，mg/l	0.1	0.3	0.3	0.5
TOC，mg/l	0.02	0.05	0.10	0.40
顆粒，粒/l	500	1000	2500	5000
細菌數，個/100mL	0	6	10	50
SiO_2 ， $\mu\text{g/l}$	3	5	10	40
電阻率， $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$	18.3	17.9	17.5	17.0
陽離子， $\mu\text{g/l}$	0.2	2.0	5.0	-
鋁	0.2	2.0	5.0	-
銨	0.3	0.3	0.5	-
鉻	0.01	0.1	0.5	-
鐵	0.02	0.1	0.2	-
銅	0.02	0.1	0.5	-
錳	0.05	0.5	1.0	-
鉀	0.1	0.3	1.0	4.0
鈉	0.05	0.2	1.0	5.0
鋅	0.03	0.1	0.5	-
陰離子， $\mu\text{g/l}$	0.1	0.1	0.3	-
溴	0.1	0.1	0.3	-
氯	0.05	0.2	0.8	-
亞硝酸根	0.05	0.1	0.3	-
硝酸根	0.1	0.1	0.5	-
磷酸根	0.2	0.2	0.3	-

表 2. 超純水進料水之水質標準(楊叢印，2003)

	最大值	最小值
濁度，NTU	0.95	0.35
pH	8.4	6.8
導電度， $\mu\text{s/cm}$	385	145
SDI	7.5	6.5
TOC(mg/l)	3.5	1