

以逆滲透法處理廢水 濃度極化現象及基本輸送模式之探討

李俊德* 李文智**

一、前 言

逆滲透法 (Reverse Osmosis, 簡稱 RO) 屬於薄膜分離技術 (Membrane Separation Technology) 中之一種。臺灣地區水污染相當嚴重，全國國民對於環境品質之要求日趨嚴格，廢水經高級處理後，回收清水及有用物質再將處理水排放，為未來廢水處理之新趨勢。逆滲透法因具有處理效率高、操作方便、佔地小、操作費低及可回收廢水中有用物質等優點，將在新時代廢水處理技術中佔一個重要角色。

本文主要在探討逆滲透膜表面濃度極化現象之成因及影響因子並描述逆滲透法處理廢水其水流基本之輸送模式，希望能對往後國內以逆滲透法處理廢水技術之發展有所助益。

二、滲透壓 (Osmotic Pressure)⁽¹⁾

Van't Hoff 提出：滲透壓 π 之大小隨溶液之濃度和溫度而改變，即

$$\pi = \frac{n}{V_m} RT = C' RT \quad (1)$$

π ：滲透壓 (atm)

n：溶質之莫耳數 (mole)

V_m ：溶液之莫耳體積 (ℓ)

R：氣體常數 = $0.082\ell\text{-atm}/\text{mole}^\circ\text{K}$

T：絕對溫度 $^\circ\text{K}$

C'：溶液之濃度 (mole/ ℓ)

從(1)式中可知，滲透壓與溶液之濃度與溫度有關而與溶液性質無關。且(1)式只適合於稀薄溶液。若應用在較濃之溶液，必須加一滲透壓係數 (Osmotic pressure Coefficient) ϕ_c 來修正。因此，Van't Hoff 公式改為：

*國立成功大學環境工程研究所教授兼所長

**逢甲大學環境科學系講師

$$\pi = \phi_c \frac{n}{V_m} RT = \phi_c C' RT \quad (2)$$

Robinson 和 Stokes (1959)，曾研究許多電解質之滲透壓係數 ϕ_c ，發現 ϕ_c 隨著溶質濃度之不同而異。對大多數電解質而言，其滲透壓係數皆小於 1，並且濃度 C' 愈高滲透壓係數愈小，因此在實際應用上，採用(1)式較(2)式保守，使得預測值高過實際值。

三、有效驅動壓力 (ΔP) 與滲透壓差 (Δ)

$$\Delta P = P - \Delta \pi \quad (3)$$

$$\Delta \pi = \pi(X_{s2}) - \pi(X_{s3}) \quad (4)$$

ΔP ：有效驅動壓力 (atm)

P：操作壓力 (atm)

$\Delta \pi$ ：滲透壓差 (atm)

X_{s2} ：濃縮界面層溶液中溶質之莫耳分數

X_{s3} ：透過液中溶質之莫耳分數

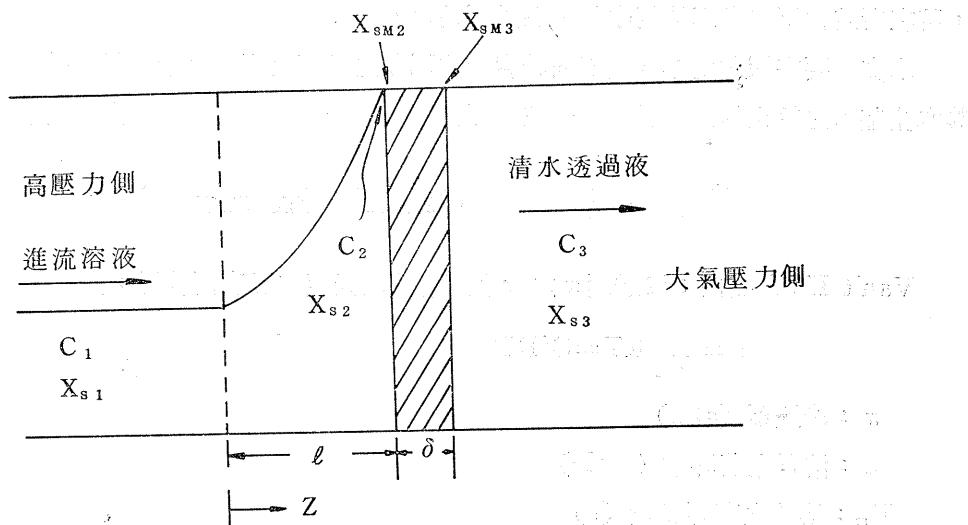


圖 1 逆滲透膜表面之濃度極化現象

C_1 ：進流溶液 (feed solution) 之莫耳密度 (mole/cm^3)

C_2 ：濃縮界面層溶液 (boundary layer solution) 之莫耳密度 (mole/cm^3)

C_3 ：清水透過液 (permeate solution) 之莫耳密度 (mole/cm^3)

X_{s1} ：進流溶液中溶質之莫耳分數

Z：從濃縮界面層之邊界起算向逆滲透膜之垂直距離 (cm)

ℓ ：界面層溶液之厚度 (cm)

δ ：逆滲透膜之有效厚度 (cm)

四、濃度極化現象 (Concentration Polarization)⁽²⁾

其定義為逆滲透膜表面溶質濃度與進流溶液中溶質濃度之比值。也就是在穩定狀況下操作，由於溶質無法通過逆滲透膜，而聚集在逆滲透膜表面，使得邊界溶液 (boundary solution) 與進流溶液 (bulk feed solution) 間產生了濃度梯度 (concentration gradient)，這種濃度梯度稱為濃度之極化現象，如圖 1 所示。

濃度極化現象，將降低水流傳送之驅動壓力 ($P - \Delta\pi$)，減少清水透過率 (permeate flux)，同時，因膜表面之濃度升高，增加溶質穿過逆滲透膜之機會，使得透過液之水質變差，可見濃度極化現象對 RO 的操作有相當不利之影響。

Brian (1966) 提出在進流溶液的管道中任何點的極化現象可以(5)式表示⁽¹⁾：

$$\frac{J^0_w C_{s2}}{C_{w2}} - D_{sw} \frac{dC_2}{dx} = \frac{D_{sm}}{K\delta} \Delta C \quad (5)$$

J^0_w ：溶劑 (水) 之莫耳透過率 ($\text{mole}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)

C_{s2} ：濃縮界面層溶液中溶質之莫耳密度 (mole/cm^3)

C_{w2} ：濃縮界面層溶液中溶劑 (水) 之莫耳密度 (mole/cm^3)

D_{sw} ：溶質在溶劑 (水) 中之擴散度 (cm^2/sec)

X ：從進流溶液之管道起點，向逆滲透膜方向之垂直距離 (cm)

$D_{sm}/K\delta$ ：溶質傳送參數 (solute transport parameter)，(cm/sec)

ΔC ：逆滲透膜兩邊之莫耳密度差 (mole/cm^3)

假如溶質完全無法通過逆滲透膜，則 $D_{sm}/K\delta=0$ ，(5) 式可積分為：

$$\frac{C_{im}}{C_{ic,M}} = \exp \left[\frac{J^0_w \delta}{C_{w2} D_{sw}} \right] \quad (6)$$

δ ：逆滲透膜之有效厚度 (cm)

C_{im} ：逆滲透膜表面 i 溶質之莫耳密度 (mole/cm^3)

$C_{ic,M}$ ：i 溶質在濃縮溶液中之平均莫耳密度 (mole/cm^3)

(6)式係 Brian (1966) 以層流 (laminar flow) 在平行板及圓管中導出者。而紊流 (turbulent flow) 在渠道 (channels) 中可以下列(7)式表示：

$$\frac{C_{im}}{C_{ic,M}} = 1.333 \exp \left[\frac{(J^0_w / \rho_1)}{0.75v} \left(\frac{2}{f} \right) S_c^{2/3} \right] \quad (7)$$

v ：溶液在渠道中之平均流速 (cm/sec)

f ：摩擦係數 (Fanning friction factor)

S_c ：士米德數 (Schmidt Number) = $\mu / \rho_1 \cdot D_{sw}$

ρ_1 ：液體之密度 (g/cm^3)

(7)式代表整個渠道長度中平均極化現象之程度。而此數值大約比整個渠道長度之積分值少 14~20%；雖然如此，(7)式仍具有估算上之價值。

從(7)式中吾人可發現，濃度極化現象為平均清水透過率對溶液平均流速之比值、士米德

數 (Schmidt Number) 和摩擦係數 (friction factor) 之函數。因 $(J^0_w/\rho_1)/v$ 大約與清水回收比 (Clean water recovery) 成正比，因此，清水回收比較高時，濃度極化現象會更趨嚴重。而藉着增加水流之剪力以提高摩擦係數及增加紊流亂度均可幫助極化之溶質重新回到進流溶液 (bulk feed solution) 中。

(7)式中土米德數 S_c 亦顯示濃度極化現象與溶質之擴散係數 D_{sw} 有關 (因 $S_c = \mu/\rho_1 D_{sw}$)。一般合成鹽類在逆滲透膜之擴散度相當低，而膠體物質 (Colloid) 之擴散度，通常只有鹽類之三分之一，因此，膠體物對逆滲透膜之阻塞會增加濃度之極化現象。

五、純水穿透常數 (pure water permeability constant) A

$$A = \frac{Q_p}{M_w \times S \times 3600 \times P} \quad (8)$$

A : 純水穿透常數 ($\text{mole H}_2\text{O}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$)

Q_p : 純水之透過率 ($\text{g/hr} \cdot \text{s cm}^2$ of film area)

M_w : 水之分子量 (g/mole)

S : 逆滲透膜之有效面積 (cm^2)

Kimura-Sourirajan (1967)⁽⁸⁾ 分析結果顯示： Q_p 與操作壓力 P 成正比，其比例常數 A 稱為純水穿透常數。而溶液中水之透過率 (water flux through membrane) J_w 與有效驅動壓力 ΔP 成正比，其比例常數亦為 A ；而溶質之透過率 (solute flux through membrane) J_s 則與溶質在逆滲透膜孔隙中之擴散現象有關，為逆滲透膜兩側濃度差之函數。

六、溶劑 (水) 之透過率 J_w

$$J_w = A \Delta P = A \{P - [\pi(X_{s2}) - \pi(X_{s3})]\} \quad (9)$$

$$= A[P - \pi(X_{s2}) + \pi(X_{s3})] \quad (10)$$

J_w : 水之透過率 ($\text{mole/cm}^2 \cdot \text{sec}$)

當 RO 系統之操作壓力為 P ，其純水透過率 Q_p 、清水溶液之透過率 ($\text{g/hr} \cdot \text{per s cm}^2$ of area) PR 及濃度去除率 f 等數據均測出後，則 A 、 J_w 及 X_{s3} 皆可計算得到。而 X_{s2} 可從(10) 式中計算得到。

七、溶質透過率 J_s

$$J_s = D_{sm}/\delta(C_{M2}X_{sm} - C_{M3}X_{sM3}) \quad (11)$$

D_{sm} : 溶質在逆滲透膜中之擴散度 (cm/sec)

δ : 逆滲透膜之有效厚度 (cm)

C_{M2} : 在逆滲透膜相中 (與 C_2 平衡時) 溶質之莫耳密度 (mole/cm^3)

C_{M3} : 在逆滲透膜相中 (與 C_3 平衡時) 溶質之莫耳密度 (mole/cm^3)

X_{SM2} ：與 X_{S2} 平衡時之 X_{SM} 值

X_{SM3} ：與 X_{S2} 平衡時之 X_{SM} 值

在(11)式右邊之任何一個變數都無法直接得到。而且， X_{SM2} 與 X_{SM3} 也只是一個假設而已，無法直接測定，因此，吾人必須應用 X_s 與 X_{SM} 單純之線性關係，將不可測定之 X_{SM} 轉換為可測定之 X_s 。

令 $CX_s = KC_{M2}X_{SM}$ (12)

$C_2X_{S2} = KC_{M2}X_{SM2}$ (13)

$C_3X_{S3} = KC_{M3}X_{SM3}$ (14)

將(13)、(14)二式代入(11)式中，則(11)式可寫為

$$J_s(D_{SM}/K\delta)(C_2X_{S2} - C_3X_{S3}) \quad (15)$$

又因

$$X_{S3} = \frac{J_s}{J_s + J_w} \quad (16)$$

$$J_s = (\frac{X_{S3}}{1 - X_{S3}})J_w \quad (17)$$

將(17)式代入(15)式後，(15)式可改寫為

$$J_w = (D_{SM}/K\delta) \left(\frac{1 - X_{S3}}{X_{S3}} \right) (C_2X_{S2} - C_3X_{S3}) \quad (18)$$

C_1 、 C_2 、 C_3 分別表示進流溶液、濃縮界面溶液及清水透過液中溶質之莫耳密度 (mole/cm^3)。 $(D_{SM}/K\delta)$ 稱為溶質傳送係數 (solute transport parameter)，在任何操作壓力下， Q_p 、 PR 和 f 測出後， $(D_{SM}/K\delta)$ 可計算得到。

$(D_{SM}/K\delta)$ 在溶質穿過逆滲透膜時，扮演質量傳送係數之角色，雖然，它由三個有關之參數所組成，在分析時可將其當作單一函數，其組成之三個參數中，任何一個大小並無必要測定。

八、在逆滲透膜高壓力側之質量傳送

溶液在界面層之質量傳送現象可引用薄膜理論說明，即溶質藉分子之擴散作用通過薄膜。因此，麥克斯威爾—史帝芬方程式 (Maxwell-Stefan equation)⁽⁴⁾ 可寫成下例(19)式：

$$J_s = X_s(J_s + J_w) - D_{sw}C_1 \frac{dX_s}{dz} \quad (19)$$

將(16)式代入(19)式中，則(19)式可改寫為

$$\frac{dX_s}{dz} - \frac{(J_s + J_w)}{C_1 D_{sw}} X_s = - \frac{(J_s + J_w)}{C_1 D_{sw}} X_{S3} \quad (20)$$

$$\text{當 } z=0, X_s=X_{S1}; \text{ 當 } z=\ell, X_s=X_{S2} \quad (21)$$

ℓ ：界面層溶液之厚度 (cm)

將(20)式積分並將(21)式之邊界條件代入，可得下式

$$X_{s2} = X_{s3} + (X_{s1} - X_{s3}) \exp \left[-\frac{(J_s + J_w)}{C_1} \frac{\ell}{D_{sw}} \right] \quad (22)$$

或 $\ell_n \left[\frac{X_{s2} - X_{s3}}{X_{s1} - X_{s3}} \right] = \frac{(J_s + J_w)}{C_1} \frac{\ell}{D_{sw}} \quad (23)$

令逆滲透膜高壓力側的質量傳送係數爲 k (cm/sec)

$$k = \frac{D_{sw}}{\ell} \quad (24)$$

將(16)、(17)及(24)式代入(23)式中，可得下式：

$$\ell_n \left[\frac{X_{s2} - X_{s3}}{X_{s1} - X_{s3}} \right] = \frac{J_w}{k C_1 (1 - X_s)} \quad (25)$$

或 $J_w = k C_1 (1 - X_{s3}) \ell_n \left[\frac{X_{s2} - X_{s3}}{X_{s1} - X_{s3}} \right] \quad (26)$

而在一般應用時可假設整個操作系統之莫耳密度相同，即

$$C_1 = C_2 = C_3 = C \quad (27)$$

C ：操作系統中溶液之莫耳密度 (mole/cm³)

因此，(15)、(18)及(26)可改寫爲

$$J_s = C (D_{sm}/K\delta) (X_{s2} - X_{s3}) \quad (28)$$

$$J_w = C [D_{sm}/K\delta] \frac{(1 - X_{s3})}{X_{s3}} (X_{s2} - X_{s3}) \quad (29)$$

$$= k C (1 - X_{s3}) \ell_n \left[\frac{X_{s2} - X_{s3}}{X_{s1} - X_{s3}} \right] \quad (30)$$

由以上各式可得到下面(31)、(32)二式：

$$\begin{aligned} f &= \frac{m_1 - m_3}{m_1} = 1 - \frac{\frac{W_{s3}}{M_s} + \frac{1000}{W_{w3}}}{\frac{W_{s1}}{M_s} \times \frac{1000}{W_{w1}}} = 1 - \left(\frac{N_{s3}}{N_{s1}} \right) \left(\frac{W_{w1}}{W_{w3}} \right) = 1 - \left(\frac{N_{s3}}{N_{s1}} \right) \left(\frac{M_w}{M_w} \right) \\ &= 1 - \left(\frac{X_{s3}}{X_{s1}} \right) \left(\frac{N_{w1}}{N_{w3}} \right) = 1 - \left(\frac{X_{s3}}{X_{s1}} \right) \left(\frac{N}{N_{w3}} \right) = 1 - \left(\frac{X_{s3}}{X_{s1}} \right) \left(\frac{1 - X_s}{1 - X_{s3}} \right) \\ &= 1 - \left(\frac{X_{s3}}{1 - X_{s3}} \right) \left(\frac{1 - X_s}{X_{s1}} \right) \end{aligned} \quad (31)$$

f ：溶質之去除率 (%)

m_1 ：進流溶液中溶質之重量莫耳濃度 (mole/1000g)

m_3 ：清水透過液中溶質之重量莫耳濃度 (mole/1000g)

M_s ：溶質之分子量 (g/mole)

W_{s3} ：清水透過液 (permeate solution) 中，溶質之重量 (g)。

W_{s1} ：進流溶液 (feed solution) 中，溶質之重量 (g)。

W_{w3} ：清水透過液中，溶劑（水）之重量 (g)。

W_{w1} ：進流溶液中，溶劑（水）之重量 (g)。

N_{s3} ：清水透過液中，溶質之莫耳數。

N_{s1} ：進流溶液中，溶質之莫耳數。

N ：操作系統中溶液之莫耳數（等於溶液中溶質之莫耳數加上溶劑之莫耳數）。

N_{w1} ：進流溶液中，溶劑（水）之莫耳數。

N_{w3} ：清水透過液中，溶劑（水）之莫耳數。

X_{s1} ：進流溶液中，溶質之莫耳分數。

X_{s3} ：清水透過液中，溶質之莫耳分數。

$$\begin{aligned}
 PR &= \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{W_{w3} + W_{s3}} = \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{1 - \frac{W_{s3}}{W_{w3} + W_{s3}}} \\
 &= \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{1 - \frac{1}{\frac{W_{w3} + W_{s3}}{W_{s3}}}} = \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{1 - \frac{1}{[1 + \frac{W_{w3}}{W_{s3}}]}} \\
 &= \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{1 - \frac{1}{[1 + \frac{1000}{m_3 M_s}]}} = \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{\left\{ 1 - \frac{1}{[1 + \frac{1000}{m_1 \cdot \frac{m_3}{m_1} M_s}]} \right\}} \\
 &= \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{\left\{ 1 - \frac{1}{[1 + \frac{1000}{m_1 (1 - 1 + \frac{m_3}{m_1}) M_s}]} \right\}} = \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{\left\{ 1 - \frac{1}{[1 + \frac{1000}{m_1 [1 - (\frac{m_1 - m_3}{m_1})] M_s}]} \right\}} \\
 &= \frac{J_w \times M_w \times S \times 3600}{\left\{ 1 + \frac{1}{[1 + \frac{1000}{m_1 (1-f) M_s}]} \right\}}
 \end{aligned} \tag{32}$$

PR：清水透過率 (g/hr·per S cm² of area)

W_{w3} ：清水透過液中，溶劑（水）之重量 (g)。

W_{s3} ：清水透過液中，溶質之重量 (g)。

J_w ：水之透過率 (mole/cm²·sec)。

M_w ：水之分子量 (g/mole)。

S ：逆滲透膜之有效面積 (cm²)。

m_3 ：清水透過液中，溶質之重量莫耳濃度 (mole/1000g)。

M_s ：溶質之分子量 (g/mole)。

f ：溶質之去除率 (%)。

九、在高去除率狀況下⁵

假設 RO 操作系統對溶質的去除率相當高

則 $X_{s3} \leq X_{s1} \leq X_{s2}$ (33)

因此，(10)、(28)和(30)式可分別改寫為下列(34)、(35)及(36)式：

$$J_w = A[P - \pi(X_{s2})] \quad (34)$$

$$J_s = CX_{s2} \left(\frac{D_{sM}}{K\delta} \right) \quad (35)$$

$$J_w = kC\ell_n \left[\frac{X_{s2}}{X_{s1}} \right] \quad (36)$$

(36)式更可改寫為 $X_{s2} = X_{s1} \exp[J_w/kC]$ (37)

假如 $[J_w/kC] \leq 0.2$ ，則(37)式之指數項可簡化為

$$X_{s2} = X_{s1} [1 + (J_w/kC)] \quad (38)$$

(38)式之最大可能誤差將小於 2%。在紊流操作狀況下之 RO 系統，(38)式為一相當有用之概算公式。

假若 RO 操作系統的水流狀況為層流或層流至紊流之轉換段，則 k 值將減小，(J_w/kC) 值將大於 0.2，(38)式可改寫為

$$X_{s2} = X_{s1} [1 + (J_w/kC) + (J_w/kC)^2 + \frac{1}{2!} + (J_w/kC)^3 \frac{1}{3!}] \quad (39)$$

(39)式之最大可能誤差， X_{s2}/X_{s1} 亦將小於 2%。

在此吾人將滲透壓以線性關係表示

$$\pi(X_{s1}) = bCX_{s1} \quad (40-a)$$

$$\pi(X_{s2}) = bCX_{s2} \quad (40-b)$$

則(34)式可改寫為

$$J_w = A[P - bCX_{s2}] \quad (41)$$

b：(40-a)與(40-b)式中定義之滲透壓關係常數。

若操作系統之水流狀況為紊流，則將(38)式代入(41)式，(41)式可改寫為

$$J_w = \frac{A(P - bCX_{s1})}{(1 + bAX_{s1}/k)} \quad (42)$$

(42)式導出後再聯合(38)式，代入(42)式可得下式

$$J_s = (D_{sM}/K\delta) [CX_{s1} + \frac{AX_{s1}(P - bCX_{s1})}{k(1 + bAX_{s1}/k)}] \quad (43)$$

十、 (D_{SM}/K^δ) 之求得

在高去除率狀況下，溶質之去除率 f

$$f = 1 - (m_3/m_1) \approx 1 - (X_{s3}/X_{s2}) \quad (44)$$

$$\frac{J_s}{J_w} = \frac{X_{s3}}{1-X_{s3}} \approx X_{s3} \quad (45)$$

因此，

$$J_s = J_w \cdot X_{s3} \quad (46)$$

而

$$J_s = C X_{s2} (D_{SM}/K\delta) \quad (47)$$

所以，

$$J_w \cdot X_{s3} = C X_{s2} (D_{SM}/K\delta) \quad (48)$$

將(48)式與(44)式聯立後，去除率 f 可改寫為

$$f = 1 - \frac{X_{s3}}{X_{s2}} = 1 - \frac{C(D_{SM}/K\delta)}{J_w} \quad (49)$$

因此，當 J_w 與 f 測出後， $(D_{SM}/K\delta)$ 之值可很快地得到。

十一、結論

- 水之透過率 (J_w) 與有效趨動壓力 (ΔP) 成正比，而 $\Delta P =$ 操作壓力 (P) - 滲透壓差 ($\Delta\pi$)，在廢水水質狀況及逆滲透膜表面情況固定時，唯有提高操作壓力 (P) 才能增加水之透過率。
- 逆滲透膜表面之濃度極化現象對 RO 系統之操作有不利之影響，一般設計時，可以安排進流溶液之水流方向與逆滲透膜表面平行，而藉着水流之剪力效應，幫助極化之溶質重新回到進流溶液中。
- 溶質傳送係數 ($D_{SM}/K\delta$)，雖然，它由三個有關的參數所組成，但是，在分析時可將其當作單一函數，其組成之三個參數中，任何一個大小並無必要測定。下且，在任何操作壓力下，當純水透過率 Q_p ，清水透過率 PR 及溶質之去除率 f 測出後， $(D_{SM}/K\delta)$ 可計算得到。
- 在高去除率狀況下，溶質之去除率 f 及水之透過率 J_w 得出後，可經由本文(49)式： $(1-f) J_w = C(D_{SM}/K\delta)$ 很快求出 $(D_{SM}/K\delta)$ 之值。
- 廢水中之膠體物質 (Colloid) 之擴散度 (D_{sw})，通常只有鹽類之三分之一，因此，膠體物對逆滲透膜之阻塞會增加濃度之極化現象。為了避免膠體物質阻礙 RO 系統之操作，可以在逆滲透膜單元之前加裝一預濾裝置，將膠體物質先行濾除。

參考文獻

1. Walter J. Weber "Physicochemical Process For Water Quality Control" Chapter 7, pp. 307-355, (1980)
2. Sourirajan S. and Agrawal J. P., "Reverse Osmosis" Ind & Eng. Chem. Vol. 61, NO. 11, pp. 62-89, (1969).
3. Kimura S., and Sourirajan S., "Analysis of Data in Reverse Osmosis with Porous Cellulose Acetate Membrane Used" AICHE Journal, Vol. 13, NO. 3, pp. 497-503, (1967)
4. Robert E. Treybal "Mass Transfer Operation" Second edition pp. 15-38, (1972)
5. Kamalesh K. Sirkar and Phoung T. Dang "Approximate Design Equations for Reverse Osmosis Desalination by Spiral-Wound Modules" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. Vol. 21, pp. 517-527, (1982).