

廢水中氯對逆滲透膜之影響機制探討

李文智* 林文龍** 陳見財***

一、前 言

逆滲透法 (Reverse Osmosis; RO) 應用於廢水之處理，可以回收廢水中有用物質及清水，並具處理效率高、操作方便、設備佔地面積少等優點，在廢水水質排放標準之要求日益嚴格之今，以逆滲透法處理廢水必有其發展潛力。

使用逆滲透法處理廢水時也有某些限制，特別是某些特定的化學物質會改變逆滲透膜之特性並影響逆滲透膜 (Reverse Osmosis Membrane) 之使用壽用⁽¹⁾。

含氯廢水（包括紡織工業、造紙工業、碱氯工業、洗衣漂白及電鍍業氯系廢水）在工業廢水中所佔角色相當重要，而這些廢水以逆滲透膜處理已具可行性，因此，廢水中氯對逆滲透膜之影響機制是一個令人感興的問題。

二、含氯廢水之來源⁽²⁾⁽³⁾

含氯廢水一般來自紡織、造紙、碱氯工廠、洗衣及漂白及電鍍業氯系廢水。依序說明如下：

(一)紡織工廠

在纖維染整過程，通常纖維中原有色素無法藉蒸煮去除者，染色前需加漂白劑加以漂白才能使印染色彩鮮明。一般使用的漂白劑為 NaOCl ，是為紡織工廠含氯廢水之來源。

(二)造紙工廠

造紙時在漂白的過程，通常將紙漿與水調成50%左右之泥漿然後漂白。漂白劑之添加方法分一次漂白和逐匹漂白兩種，一般都採用逐匹多段式漂白。漂白劑以 Cl_2 及 NaOCl 為主，是為造紙工廠含氯廢水之來源。

(三)碱氯工廠

碱氯工廠係以生產燒鹼、氯氣、氫氣、鹽酸及漂白粉（液）等基本化學原料之工業。碱

* 逢甲大學環境科學系講師

** 逢甲大學環境科學系75級（第三屆）畢業生

*** 逢甲大學土木及水利工程研究所研究生

氯之製造目前都採用電解法，將食鹽溶液 (Brine) 置於電解槽內，通入直流電，電解而得燒碱、氯氣與氯氣。在鹽水精製設備及輸送管線溢出或洩漏之鹽水是為鹹氯工廠含氯廢水來源。

(四) 洗衣及漂白

洗衣業常使用 NaOCl 做為衣物漂白劑，其排放之廢水含有氯化物。

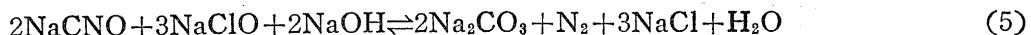
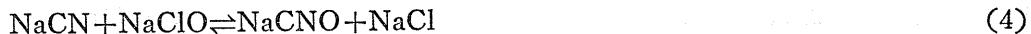
(五) 電鍍業氰系廢水⁽⁴⁾

氰化物廢水之處理以鹼性加氯法為主，可分別以液氯、次氯酸鈉 (NaOCl) 及漂白粉 (CaOCl_2) 為氧化劑加以處理。其氧化機構分述如下：

1. 氯氣



2. 次氯酸鈉



3. 強力漂白粉



無論以液氯、次氯酸鈉或強力漂白粉做為氧化劑來處理氰化物廢水時都會產生含氯廢水。

三、含氯廢水之性質⁽⁵⁾⁽⁶⁾

(一) 氯氣 (Cl_2) 之化學性質

氯之化學性質可歸納如下：

1. 氣體狀為黃綠色，在室溫其單位重量約為空氣之 2.5 倍；液體狀為琥珀色，單位重量為水之 1.5 倍。
2. 有特殊臭味。
3. 溶解度小，攝氏 10 度為 $9.95\text{g}/\ell$ ；攝氏 37.8 度為 $6.1\text{g}/\ell$ 。
4. 攝氏 9.5 度以下含有水分時變為 $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 之水狀結晶（攝氏 -100.98 度為凝固點）。
5. 每公升液氯氣化時約為 0.3m^3 之氯氣。

6. 壓縮係數為 0.0118，此為任何液體元素中壓縮係數最大者。因此溫度升高時壓力將急速增加。
7. 黏性度 (viscosity) 液氯於 0°C 時為 0.385，-76.5°C 時為 0.725 (單位均為 centipoise)。
8. 臨界溫度為 144°C，臨界壓力為 76.1 大氣壓。在常溫時，6~7 大氣壓即可液化。
9. 氯之毒性大，吸入少量，可致咳嗽、流淚、喉痛；吸入多量則引起嘔吐，甚至窒息而死。
10. 乾燥氯氣對金屬腐蝕少，若含有水分，將使金屬發生腐蝕。

(二) 次氯酸鹽 (Hypoehlorite) 之性質

次氯酸鹽可分為普通漂白粉 (chlorinated lime)、次氯酸鈣 (Calcium hypochlorite)，通稱強力漂白粉) 及次氯酸鈉 (Sodium hypochlorite)。

最初公共給水之消毒，係用普通漂白粉。消石灰與氯在微量水之存在下，將反應生成 $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ 之鹽類，其中常含有 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等。其中有效氯含量僅有 30~35%，儲存期間因受溫度、光線、水分等影響，致使有效氯含量逐漸減低。漂白粉中未反應之石灰及雜質多，致使溶解時殘渣較多，因此現在改用次氯酸鈣代替普通漂白粉。

次氯酸鈣係石灰漿中通入氯氣，再去除 CaCl_2 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，精製為 $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ ，一般稱為強力漂白粉，為白色粉狀，不易吸濕，性質安定，不易分解，其有效氯含量約為 70%。給水消毒用強力漂白粉時，水中含量最大為 2%，重金屬氧化物最高含量為 0.5%；而氯化鈣、氫氧化物、碳酸鹽、氯化鈉等混合物不超過 30%，且不含有污染雜質。

(三) 氯和水之反應

氯和水結合成 HOCl 及 HCl



平衡方程式為：

$$\frac{[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} = 4.5 \times 10^{-4}, 25^\circ\text{C} \text{ 時} \quad (2)$$

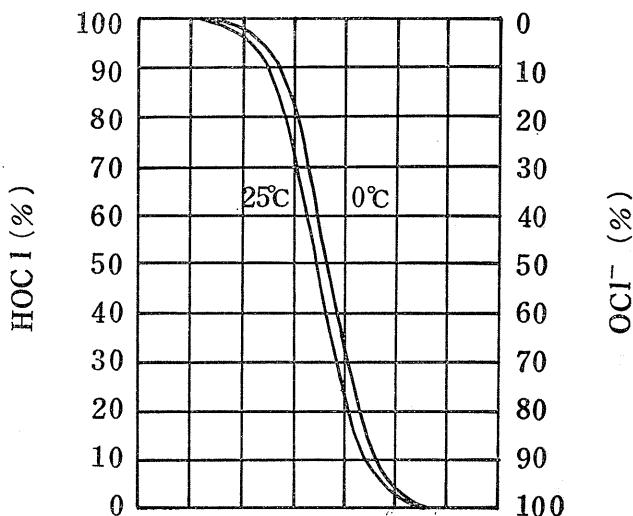
在稀釋溶液中，pH 值約等於 4 時，反應方程式傾向右邊，並且仍存在溶液中之 Cl_2 很少。 HOCl 是一種弱酸，在 pH 值小於 6 時，很難解離。



平衡方程式為：

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} = 2.7 \times 10^{-8}, 25^\circ\text{C} \text{ 時} \quad (4)$$

溶液中， OCl^- 與 HOCl 的相對量和 pH 值成函數關係，如圖一所示，其平衡方程式之建立相當迅速且為可逆反應。

圖一 總氯量中，pH 不同時，HOCl 與 OCl⁻ 之百分率。

$\text{Ca}(\text{OCl}_2)$ 存在於高級漂白粉中，當其溶於水時會解離產生 OCl^- 。



OCl^- 離子亦和氫離子建立一平衡方程式，如(2)式所示。因此我們可以知道，不管加入 Cl_2 或 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ，都會產生同樣的平衡方程式，其差別只受 pH 值之影響。 Cl_2 傾向於減低 pH，而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 傾向於增加 pH 值。

(四) 氯和水中雜質的反應

Cl_2 和 HOCl 會和許多的物質發生反應，說明如下：

1. 氯和氨 (NH_3) 之反應

氨會和 Cl_2 或 HOCl 反應而形成一氯氨 (NH_2Cl)，二氯胺 (NHCl_2) 和三氯胺 (NCl_3)。其生成量和 pH 值有關，如圖二所示。氨和 Cl_2 或 HOCl 反應如下：



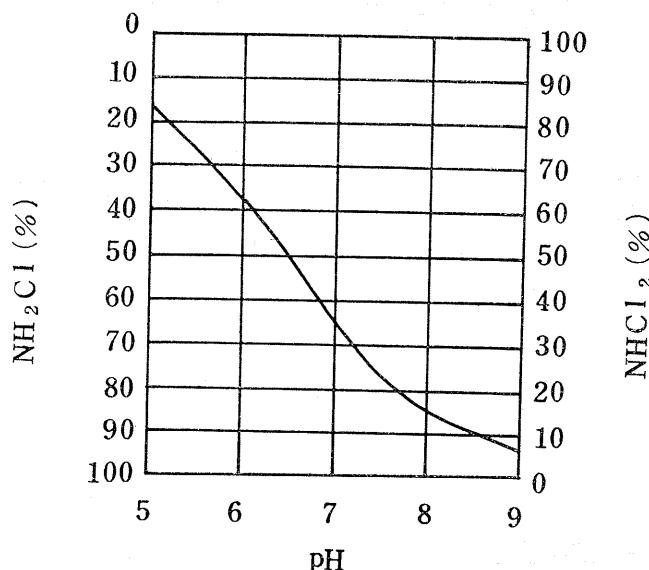
2. 氯和其他物質的反應

氯會和其他許多物質結合，特別是還原劑；部份反應相當迅速，而有些反應卻十分緩慢。

H_2S 和 Cl_2 之反應可作為 Cl_2 與其他還原劑作用之類似反應方程式：



Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- 亦為廢水中常見之無機還原劑，可與 Cl_2 產生反應。此外，氯亦可與酚產生反應而生成一氯酚、二氯酚或三氯酚。



圖二 不同 pH 值之一氯胺、二氯胺之百分率

四、氯對逆滲透膜之影響⁽¹⁰⁾

逆滲透膜用於處理含高濃度氯之廢水或長期曝露於一定量含氯廢水中，氯會破壞或改變逆滲透膜之特性，使得處理水之流速突然增加，大大地降低其分離水中雜質之功能。

含氯廢水所包含的氯除了自由氯 (free chlorine) 外，還包括次氯酸及次氯酸鹽 (hypochlorite)，同時，對甲苯磺醯氯胺鈉 (chloramine-T) 及 N,N-硝基二氯三聚氰胺 (N,N-dichloromelamine) 亦會影響逆滲透膜之操作。逆滲透膜受到廢水中氯之影響，隨逆滲透膜之材質、種類及表面處理方式而異。對低抗氯性逆滲透膜在低濃度含氯廢水中亦受到影響，而高抗氯性逆滲透膜可容忍之氯濃度甚高。此外，抗氯性大小也與膜所處環境之 pH 值有關；pH 值低，抗氯性小；pH 值高，抗氯性較大。

五、氯對逆滲透膜影響之機制⁽⁷⁾

Takeyuki Kawaguchi 及 Hivoki Tomura 二位學者 (1984) 曾以不同之聚醯胺類逆滲透膜進行抗氯性之研究⁽³⁶⁾，他們把聚醯胺歸成三類：

(一) 帶有脂族醯胺化合物 (aliphatic amine component) 的二級 (secondary) 聚醯胺，包括 6-耐龍 (6-Nylon) 與聚乙異酞醯胺 (poly (ethyleneisophthalamide))。

(二) 帶有芳香醯胺化合物 (aromatic amine component) 的二級聚醯胺，包括聚間次苯基異酞醯胺 (poly (m-phenyleneisophthalamide)) 以及聚間次苯基己二醯二胺 (poly (m-phenyleneadipamide))。

(三)三級的 (tertiary) 聚醯胺，包括聚異酉酇脈脈 (poly (isophthaloyl piperazine)) 以及聚癸二酇脈脈 ((poly-(sebacoyl piperazine))。

在實驗的測定中，被聚醯胺吸附之可逆氯量以 C_r^* 表示，不可逆氯量則以 C_i^* 表示：

$$C_i^*(\text{eq/polymer unit}) = \frac{C_0 \times 70 - (C_2 \times 60 + C_1 \times 60)}{35.5 \times 10^6} / \frac{0.30}{M_0} \quad (10)$$

$$C_r^*(\text{eq/polymer unit}) = \frac{(C_2 - C_1) \times 60}{35.5 \times 10^6} / \frac{0.30}{M_0} \quad (11)$$

其中：

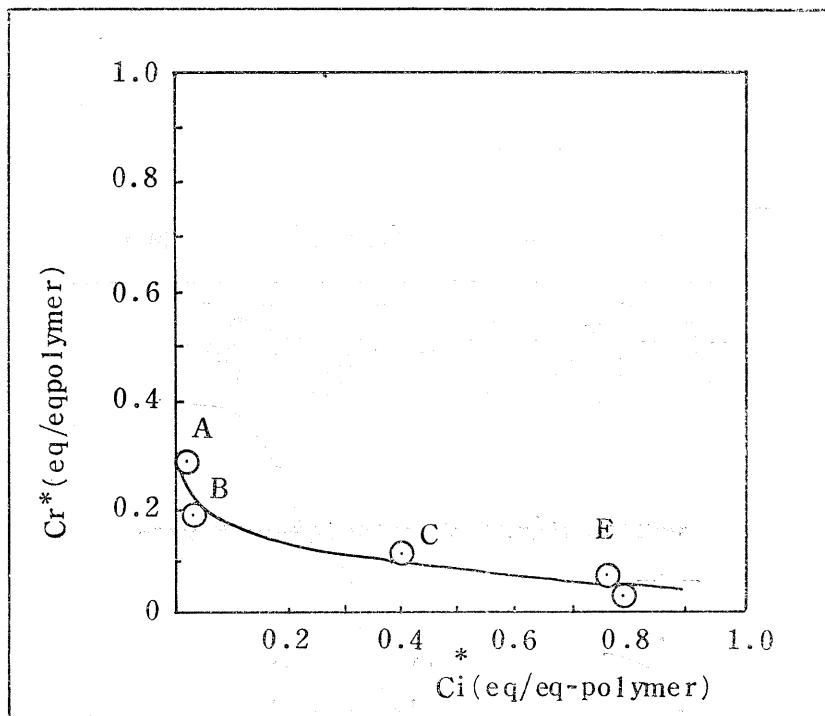
C_0 ：最初的次氯酸 (70ml) 之濃度，(ppm)。

C_1 ：經過15小時混合後，聚合體懸浮物的懸浮薄層 (10ml) 的濃度，(ppm)。

C_2 ：剩餘聚合體懸浮物的濃度 (60ml) ，(ppm)。

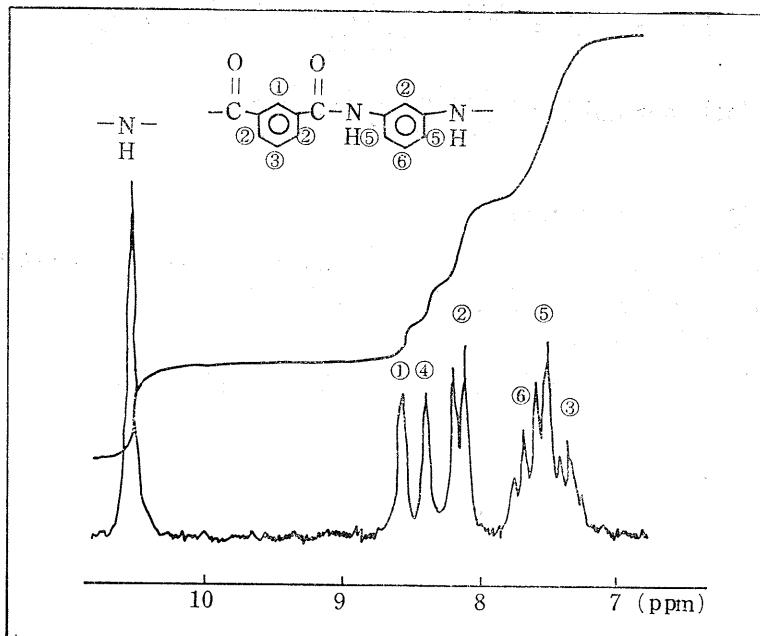
M_0 ：聚合物的分子重。

其實驗結果如圖三所示，可得到聚醯胺膜之 C_r^* 與 C_i^* 關係。

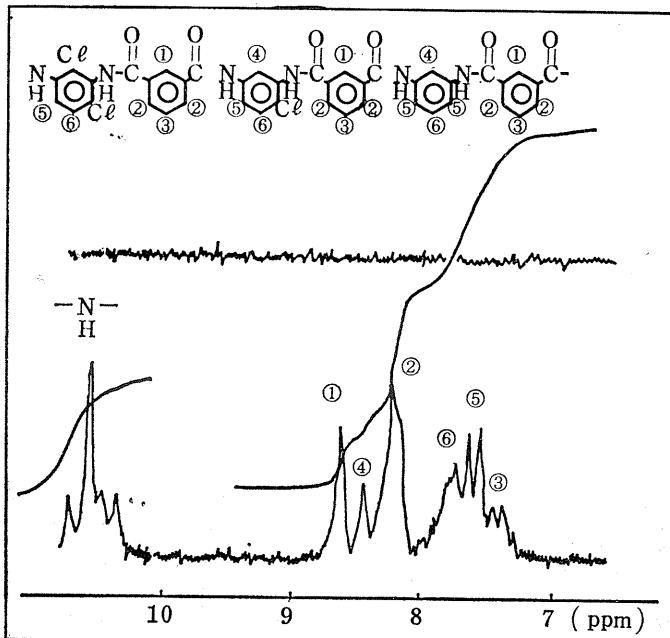


圖三 聚醯胺類逆滲透膜與次氯酸之反應。 C_i ：與聚醯胺不可逆反應的氯含量。 C_r ：聚醯胺可逆地吸附的氯含量。A：6-耐龍，B：聚乙異酉酇脈，C：聚對苯二甲基酉酇脈 (poly (p-xylyleneterephthalamide))，D：聚間次苯基異酉酇脈，E：聚間次苯基己二酇二胺，F：聚異酉酇脈，G：聚癸二酇脈。

(+) 帶有芳香醯胺化合物的二級聚醯胺由圖三顯示，其 C_1^* 值為帶有脂族醯胺化合物之二級聚醯胺的15~20倍，而 C_r^* 值則為 $1/2 \sim 1/10$ 倍。由圖四(a)與(b)可以看出，聚間次苯基異酞醯胺在經次氯酸處理前(a)與處理後(b)之 H'NMR 圖譜之變化情形。



圖四(a) 聚間次苯基異酞醯胺之 H'NMR 圖譜



圖四(b) 經次氯酸處理後之聚間次苯基異酞醯胺之 H'NMR 圖譜

很明顯地，在次氯酸處理後，聚間次苯基異○醯胺質子在 10.52ppm 時的尖峯從一分為三，表示有三種形態的醯胺碎片形成，而且質子④與⑤之訊號強度有明顯的改變，表示處理後的聚醯胺膜結構改變。另外，此聚醯胺膜處理前後氯原子含量之改變也可由表 1 得到證實。

表 1 經次氯酸處理前後聚醯胺膜之氯含量(a)

 (b)	 (c)
處理前 0.01%	0.03%
處理後 3.57% (d) (0.97meq/g)	15.80% (d) (0.70meq/g)

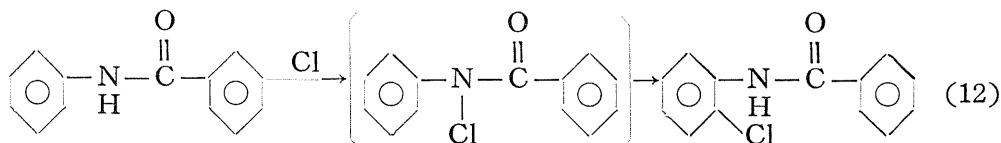
(a)：於活性氯之濃度 500ppm，pH 值為 6.0 之條件下。

(b)：聚乙異酰胺。

(c)：聚間次苯基異酰胺。

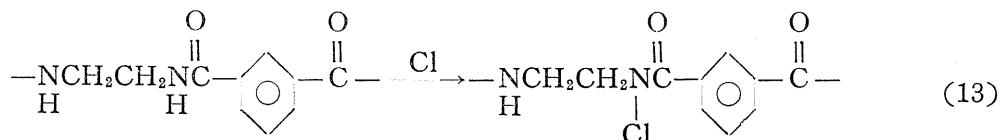
(d)：meq 氯／聚合體。

聚間次苯基異酰胺膜與以氯酸之反應如下：



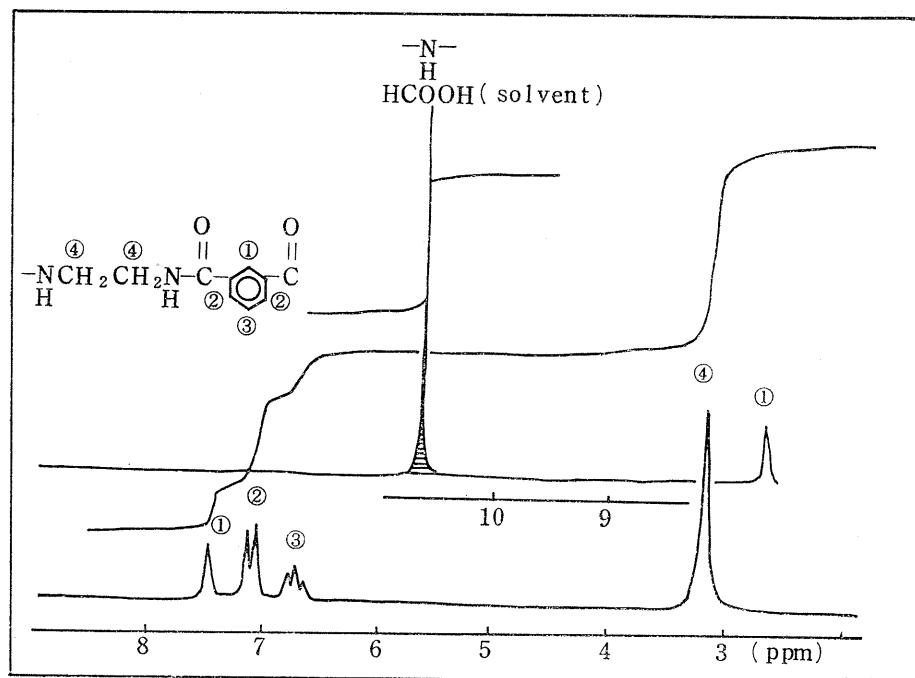
(a)帶有脂族醯胺化合物的二級聚醯胺所得之 C_r^* 值較其他聚醯胺為大。由圖五(a)與(b)可以看出，聚乙異酰胺經次氯酸處理前(a)與處理後(b)的 H'NMR 圖譜之變化。

經次氯酸處理後，聚乙異酰胺在 3.3ppm 之甲基質子（符號⑤）的相對強度較未經處理前為大，再根據此聚醯胺膜處理前後氯原子含量之改變（表 1），我們可以得到聚乙異酰胺膜與次氯酸之反應如下：

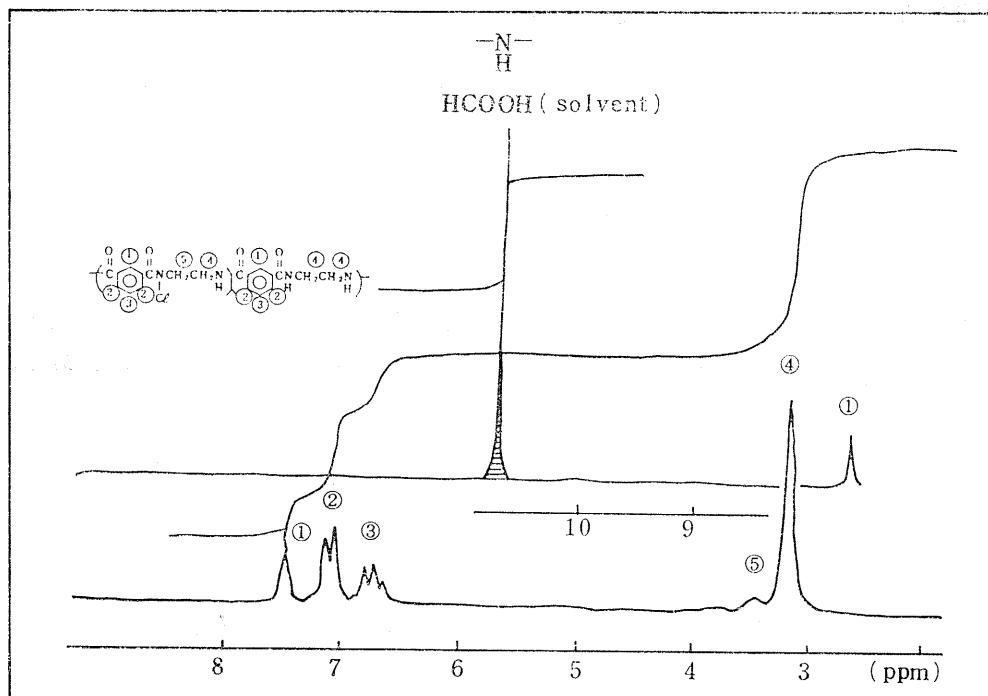


將聚乙異酰胺膜與次氯酸反應之產物與 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 作用，以 H'NMR 測定，發現與聚乙異酰胺有相同的圖譜，顯示聚乙異酰胺與次氯酸之反應為可逆。

(b)三級聚醯胺如聚異酰胺與聚癸二醯胺之 C_r^* ， C_i^* 值均較其它聚醯胺為低，且不與次氯酸作用。



圖五(a) 聚乙異酰胺之 $\text{H}'\text{NMR}$ 圖譜



圖五(b) 聚乙異酰胺經次氯酸處理後之 $\text{H}'\text{NMR}$ 圖譜

六、抗氯性改進之研究

Takeyuki Kawaguchi 和 Hiroki Tamura 二位學者更進一步研究聚乙異酞醯胺 (polyethyleneisophthalamide, 簡稱 PEI)、聚間次苯基異酞醯胺 (poly (m-phenyleneisophthalamide), 簡稱 PMI) 及聚異酞醯哌嗪 (poly (isophthaloylpiperazine) , 簡稱 PIP) 薄膜之抗氯性。

為了得到一足夠機械力的薄膜，他們以界面交錯鍵結 (Interfacially Crosslink) 的方式，得到了下列三種薄膜：polyethylenetrimesamide (PET), poly (trimesoyl piperazine) (PTP), poly (m-phenylenetrimesamide) (PMT)，上述薄膜之性質如表 2 所示：

表 2 PTP, PMT, PET 膜之逆滲透性質

特 種 性 類	PTP	PMT	PET
膜 厚 度 (\AA)	780	1580	555
水 流 量 (WF) ($\text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	77	65	54
水 流 量 (WF) ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)	4.32×10^{-10}	7.41×10^{-10}	2.16×10^{-10}
去 鹽 率 (%)	78	99.3	95

由表 2 可看出，去鹽率最好的是 PMT，其次是 PET，而 PTP 則較差。但，根據本文前面敘述可知，由芳香族醯胺化合物所得的聚醯胺，其抗氯性最差。

以次氯酸鈉 (500ppm, pH 值 6.0) 連續 15 小時處理 PET、PMT 及 PTP 之結果顯示，PMT 之清水透過率約降低三分之一，但去鹽率從 99.4% 降到 90.2%；PTP 去鹽率雖然僅降低一些，但是它未加氯處理前之去鹽率已低至 78%，故歸納起來，仍以 PET 之特性較令人滿意。

而 PET、PMT、PTP 三者之化學抗性，實驗結果如表 3 所示，PET 之化學抗性較好，因其較不易受非離子活性界面劑所阻塞。

表 3 PET 膜, PMT 膜以及 CA 膜對非離子界面活性劑之抗性

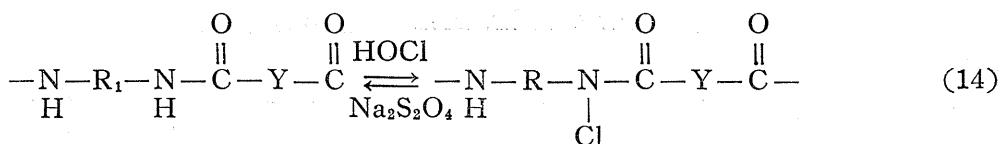
操作 參 數	薄膜種類 處理情況	PET		PMT		CA	
		乳化前	乳化後	乳化前	乳化後	乳化前	乳化後
	水 流 量 ($\text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	67.7	64.8	63.2	18.0	90.4	51.4
	鹽 去 除 率 (%)	95.9	97.6	99.3	98.0	91.5	82.3

七、結論與建議

(一) 結論

本文回顧有關文獻以 C_i^* 及 C_r^* 值決定逆滲透膜抗氯性之大小，歸納結論如下：

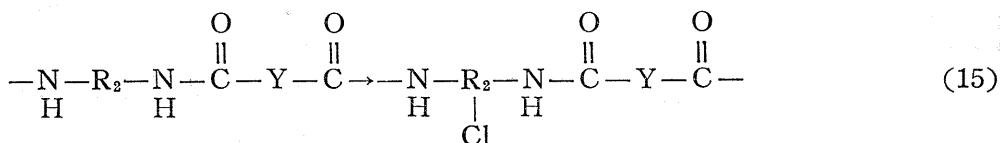
- 1.三級聚醯胺之 C_i^* 與 C_r^* 均較小，對次氯酸較具抗氯性。
- 2.帶脂族醯胺化合物之二級聚醯胺之 C_r^* 值較大，可逆氯之含量較多，因此，與此種聚醯胺膜反應結合之氯仍保有氧化能力，可以用還原劑去氯。其與次氯酸反應如下：



R_1 ：脂族自由基

Y ：脂族或芳香族自由基

- 3.帶有芳香醯胺化合物之二級聚醯胺，其 C_r^* 值較其它聚醯胺為大，表示這種聚醯胺氯化後聚合物變質，產生不可逆的反應，不適合用於含氯廢水之處理。其與次氯酸反應如下：



R_2 ：芳香族自由基

- 4.以界面交錯鍵結所獲得的逆滲透膜中，以 PET 所獲致之抗氯效果及對其他物質之去除率較令人滿意。

(二) 建議

以逆滲透法處理工業廢水在國內仍是一種較新之技術，由於研究者較少，資料普遍不足。但逆滲透法因佔地小、操作簡易、操作費低、去除率高，未來在發展上深具潛力，盼國內有志之士深入研究並大量引進國外之知識與技術，使得薄膜技術在國內成長茁壯。

參考文獻

1. 李俊德、李文智，「以逆滲透法處理廢水之影響因素」，工業污染防治，20期，pp40~51，民國75年10月。
2. 「工業廢水污染的防治」，經濟部工業局編印，pp5~11 及 pp207~208，民國69

年。

3. 張柏成、李文智，「造紙工廠廢水污染防治」，經濟部工業污染防治技術服務團編印，工業污染防治技術手冊之九，pp4~7，76年4月。
4. 李公哲，「電鍍工廠廢水污染防治」，經濟部工業局工業污染防治技術服務團編印，pp11~12，民國75年。
5. 高肇藩，「衛生工程，給水（自來水）篇」，pp507~508，民國69年。
6. 吳宗榮、蔡基湧，「水及廢水分析」，pp75~86，民國65年。
7. Takeyuki Kawaguchi and Hiroki Tamura "Chlorine-Resistant Membrane for Reverse Osmosis. I. Correlation between Chemical Structures and Chlorine Resistance of Polyamides" J. of Apple Polymer Sci., Vol. 29 pp. 3359-3367 (1984).
8. Takeyuki Kawaguchi and Hiroki Tamura "Chlorine-Resistant Membrane for Reverse Osmosis. II. Preparation of Chlorine-Resistant Polyamide Composite Membranes" J. of Apple Polymer Sci., Vol. 29, pp. 3369-3379 (1984).