

# 高精密液體過濾材相關技術介紹

## Introduction of Fine Liquid Filter Technology

陳文億<sup>1</sup>、王唯帆<sup>2</sup>、鄭淑蕙<sup>3</sup>

工研院材化所(MCL/ITRI) <sup>1</sup>研究員 <sup>2</sup>副研究員 <sup>3</sup>副組長

近年來水的議題越來越受到重視，高精密液體過濾材被廣泛地應用於水處理領域，如：工業用水、重金屬廢水處理等，由於高精密液體過濾材具有高吸附容量、高吸附速率、高吸附效率等優點，亦可用於抗菌、水質軟化、超純水製備、觸媒、氣體吸附、貴重金屬回收等領域。

In recent years, water was most important topic to human in the earth. The fine liquid filter was applied to water treatments for process water and metallic waste-water treatment. Due to the high absorptive capacity, rate and efficiency of absorption for metallic ions, it is able to make clean water. Therefore, the fine liquid filter can be used to antibiotic, purification of ultra-pure water, water softening, catalyze, air absorption, recovery of noble metal.

### 關鍵字/Key Words

水處理(water treatment)、液體過濾材(liquid filter)、離子交換(ion exchange)

## 一、全球水資源問題

水是人類生活中必需的重要元素，更是工業上不可或缺的一部分，近年來由於全球氣候變遷，降雨型態在空間與時間上皆有嚴重不均的現象，對於水資源的有效利用更顯其重要性。現今世界上許多國家均面臨水資源問題，也就是乾淨且可靠的水源皆已開發至瓶頸，高品質的水資源必須透過更有效的處理技術，否

則難以因應需水量成長所遭遇之課題。聯合國經濟暨社會理事會(United Nations Economic and Social Council；UNECOSOC)早於1958年便指出：「除非能忍受較低水質之用水，使高水質之水資源能有剩餘，否則未來將不會有足夠的高水質用水來滿足人類的需求」。60年前即有此看法，時至今日，水資源之取得與利用將更為困窘。

## 二、台灣產業用水分析

台灣地區之工業用水水源多為地下水、河川水及自來水，隨著工業用水日益成長，對於用水量的需求更是供不應求。表一為2007年度全台工業用水量及來源，可發現全台的工業用水總量接近17億公噸，其中43%為以自來水為原水來源，57%來自於其它水源。圖一為工業用水分佈情形，可得知冷卻用水、鍋爐用水佔最大宗，其它如光電、半導體等製程用水量也不可忽視。鍋爐用水及冷卻用水之水質若未達標準即會造成能源消耗及工安上的疑慮，表二為鍋爐用水及冷卻用水結垢厚度，與燃料消耗或電力損耗的關係表，可發現結垢的厚度會造成大量能源成本的損耗，且鍋爐結垢現象最後造成鍋爐局部加熱，可能產生爆炸等嚴重工安事故，因此有效控制工業用水水質，為一重要的課題。工業用水隨用途不同，所需的水質也不同，表三為鍋爐用水標準，其中總硬度及懸浮物量為結垢物的來源，若能有效去除水中的離子及懸浮物，即能有效減緩結垢現象發生，有效減少能源消耗與可能的工安事故。

另一方面，國內半導體及光電產業的蓬勃發展，其製程用水的需求大大增加，但由於半導體及光電產業製程均已進步至奈米化製程，對於製程用水的要求更是嚴苛。表四為光電、半導體用超純水標準，金屬離子濃度

▼表一 2007年度全台工業用水量及來源

單位：百萬立方公尺

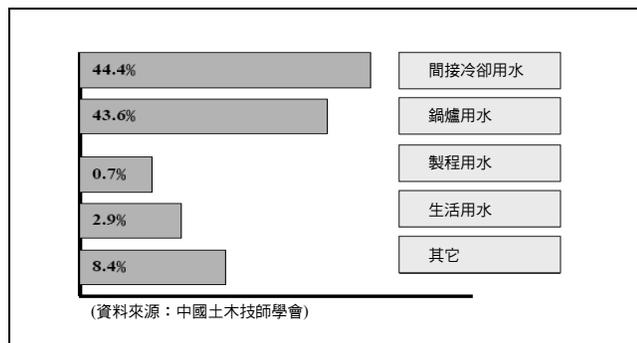
區別	合計	自來水		自行取水	
		水量	百分比	水量	百分比
北部	465.74	273.9	58.81	191.88	41.20
中部	519.11	78.6	15.14	440.54	84.86
南部	600.94	352.5	58.66	248.42	41.34
東部	57.99	1.9	3.28	56.09	96.72

▼表二 水垢造成鍋爐與冷卻水之關係

水垢厚度	燃料消費量	冷卻能力	電力損耗率
0.2mm	增加 6%	下降至 95%	增加 7~17%
0.4mm	增加 15%	下降至 84%	增加 16~26%
0.6mm	增加 25%	下降至 76%	增加 23~34%
0.8mm	增加 35%	下降至 72%	增加 27~37%

▼表三 鍋爐用水標準

項目	給水		
	≤1.0	>1.0	>1.6
額定蒸氣壓力, MPa	≤1.0	>1.0	>1.6
懸浮物, mg/L	≤5.0	≤5.0	≤5.0
總硬度, mg/L	≤2.0	≤2.0	≤2.0
pH 值 (25°C)	≥7.0	≥7.0	≥7.0
溶解氧, mg/L	≤0.1	≤0.1	≤0.05
含油量, mg/L	≤2.0	≤2.0	≤2.0
含鐵量, mg/L	≤0.3	≤0.3	≤0.3



▲圖一 產業用水分佈情形

▼表四 光電、半導體用超純水標準

	電阻率 25°C, MΩ·cm	矽 μg/L	銅 μg/L	鋅 μg/L	鎳 μg/L	鈉 μg/L	鉀 μg/L	氯 μg/L	>1μm 顆粒 ≤個/ml	細菌≤ 個/ml	硝酸根 μg/L	磷酸根 μg/L	硫酸根 μg/L	TOC μg/L
1	≤18	2	0.2	0.2	0.1	0.5	0.5	0.1	0.1	0.01	1	1	1	20
2	≤15	10	0	0	1	2	2	1	5	0.1	1	1	1	100

及懸浮粒子顆粒數超低，幾乎接近純水的規格(18MΩ·cm)，以避免影響製程良率等。

除了一般工業用水需要去除金屬離子外，重金屬廢水污染對國人的生活環境有很大關係，其中以電鍍業、光電、半導體及印刷電路板產業等為產生重金屬廢水的最大來源。重金屬在自然界中不易消失，其能通過食物鏈而被聚集，某些重金屬有促進慢性病發展的作用。環保署訂定事業、污水下水道系統及建築物污水處理設施之廢污水之流放水標準如表五。一般處理重金屬離子廢水的方式有：化

學沉澱法、離子交換樹脂法、逆滲透法、電分析法等，以離子交換樹脂法有較高處理效率及較低污染性。

### 三、吸附高分子的開發與設計

所謂吸附物為配位化合物的一種，是配位於中心原子(如：Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>等)而成的化合物，或當陽離子(中心原子)被單一配位基所含有兩個或兩個以上給予基(donor)鍵結而形成環狀錯合物，而中心原子也是為每個環的一部份。然而當螯合發生時，在配位基(ligand)中至少必須含有兩個給予基才能與金屬離子共價鍵結形成環狀物。在週期表右邊的元素由於具較高負電性，其扮演給予基的角色，如第五族(N、P、As)、第六族(O、S、Se、Te)。在形成的酸性或鹼性官能基中，均含有給予基；在酸性官能基方面，會失去一個質子，而與金屬離子配位，這些官能基包括：羧酸基、磺酸根、醇基、硫醇(-COOH、-SO<sub>3</sub>H、-OH、=N-OH、-PO(OH)<sub>2</sub>和-SH)等。在鹼性官能基中含有單一電子對，並能與質子或金屬離子相互作用。一般較重要的鹼性官能基有：胺基、亞胺基、酯基、酮基、醇基、醚基、硫基(-NH<sub>2</sub>、-NH、-N=、=O、=N-OH、-OH、-O-、-S-、AsR<sub>2</sub>、PR<sub>2</sub>)等。

高分子螯合吸附材近幾年常被應用於分析化學上，諸如化學元素的濃縮和分離，且吸附

▼表五 流放水之重金屬排放標準

適用範圍	項目	最大限值 (mg/L)
事業、污水下水道系統及建築物污水處理設施之廢污水共同適用	溶解性鐵	10.0
	溶解性錳	10.0
	鎘	0.03
	鉛	1.0
	總鉻	2.0
	六價鉻	0.5
	有機汞	不得檢出
	總汞	0.05
	銅	3.0
	鋅	5.0
	銀	0.5
	鎳	1.0
	硒	0.5
砷	0.5	

的方法亦趨向簡單，可從大體積的稀薄溶液中濃縮金屬離子。螯合吸附劑是將具有反應性官能基固定於各種基材上，包括合成和自然的化合物(如甲殼質、海藻酸與纖維素)或無機化合物及聚合物等，所合成的螯合吸附劑在外觀上有粒狀、粉末狀、薄膜等。影響螯合劑的因素，決定螯合劑鍵結粒子的成效常受到分子量、官能基的性質、電荷密度、離子強度等影響，如下所述。

### (一)分子量

分子量為一平均值，其凝聚效果和螯合劑平均鏈長有直接的關係，若螯合劑的分子量越高，則其所能吸附的粒子越多。於同一分子量而不同之螯合劑，其性能隨支鏈的增加而降低，因為螯合劑的展開隨支鏈增加而減少，減少架橋凝聚的可能性。

### (二)官能基的性質

依螯合劑的官能基可分為非離子性、陰離子性、陽離子性螯合劑，其中陰離子性螯合劑適合吸附帶正電之粒子，而陽離子性螯合劑則用於吸附帶負電之粒子。離子性會直接影響螯合劑的凝集機制。

### (三)電荷密度

電荷密度受離子基數目與解離度所影響，其中離子基數目於高分子合成時已決定，隨離子基數目增加而增加其吸附粒子的量。解離度受到離子基性質及溶液狀況影響，強解離基如磺酸基或銨基在大部份情況下是完全帶電的；而弱離子基如羧基或胺基則受溶液pH值的影響，如含羧基之陰離子性螯合劑，於pH值小於6之溶液中是無法完全解離，當溶液之pH值降低，則其解離度降低，而減少鍵結正電粒子

的量；含胺基之陽離子性螯合劑，於pH值高於8時，其帶電量亦會減少，故對於負電粒子的鍵結效果不佳。

### (四)離子強度

改變離子強度會改變溶液中高分子鏈的空間分佈，於低離子強度時，高分子鏈上帶電鏈節間的斥力使高分子鏈呈伸張分佈，增加了架橋凝聚的可能性。反之，高離子強度會減低鏈節間之斥力，使高分子鏈變緊密而減少了架橋的機會，且離子強度增加，亦降低了高分子與粒子間之斥力，而增強其對帶相同電性粒子的吸附，故於最適離子強度可使螯合劑架橋凝聚得到最大的功效。

## 四、離子交換樹脂的開發與應用

市面上樹脂的種類眾多，常用的原料為苯乙烯或丙烯酸(酯)，通過聚合反應生成具有三維空間立體網絡結構的骨架，再在骨架上導入不同類型的化學活性基團(通常為酸性或鹼性基團)而製成。離子交換樹脂不溶於水和一般溶劑。大多數製成顆粒狀，也有一些製成纖維狀或粉狀。樹脂顆粒的尺寸一般在0.3~1.2mm範圍內，大部分在0.4~0.6mm之間，其具有較高的機械強度(堅牢性)，化學性質也很穩定，在正常情況下有較長的使用壽命。

### (一)陽離子交換樹脂的基本類型

#### 1. 強酸性陽離子樹脂

這類樹脂含有大量的強酸性基團，如磺酸基-SO<sub>3</sub>H，容易在溶液中離解出H<sup>+</sup>，故呈強酸性。樹脂離解後，本體所含的負電基團如SO<sub>3</sub><sup>-</sup>，能吸附結合溶液中的其它陽離子。這兩個反應使樹脂中的H<sup>+</sup>與溶液中的陽離子互相交

換。強酸性樹脂的離解能力很強，在酸性或鹼性溶液中均能離解和產生離子交換作用。

## 2. 弱酸性陽離子樹脂

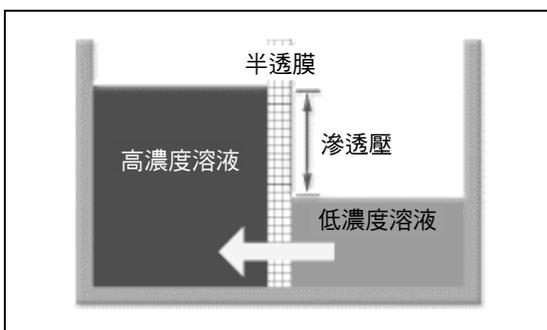
這類樹脂含弱酸性基團，如羧基 $-COOH$ ，能在水中離解出 $H^+$ 而呈酸性。樹脂離解後餘下的負電基團，如 $R-COO^-$  (R為碳氫基團)，能與溶液中的其它陽離子吸附結合，從而產生陽離子交換作用。這種樹脂的酸性即離解性較弱，在低pH值下難以離解和進行離子交換，只能在鹼性、中性或微酸性溶液中(如pH=5~14)起作用。

### (二) 離子交換樹脂的吸附選擇性

離子交換樹脂對溶液中的不同離子有不同的親和力，對其吸附有選擇性。各種離子受樹脂交換吸附作用的強弱程度，有一般的規律，但不同的樹脂可能略有差異。

### (三) 離子交換樹脂的品種

離子交換樹脂在國內外都有很多製造廠家和品種，國外較著名的如：美國Rohm & Hass的Amberlite系列、Success的Ionresin系列、Dow Chemical的Dowex系列、法國Duolite系列和Asmit系列、日本的Diaion系列，還有Ionac系列、Allassion系列等。各式離子交換



▲圖二 滲透壓理論示意圖

樹脂應用在吸附過濾、水質軟化、脫鹽及高純水製備、廢水處理、核能用水、食品脫色、去味和吸附農藥殘留物、天然產物分離提取、生物分離等不同用途。

## 五、逆滲透膜

逆滲透膜主要膜過濾程序中孔洞最小的薄膜，孔洞大小為 $4\sim 10\text{\AA}$ 。對逆滲透膜而言，只有大小 $2\sim 3\text{\AA}$ 的水分子能穿透。

完整的滲透壓理論是荷蘭物理化學家Van't Hoff在1887年建立的，是以壓力差為驅動力的薄膜過濾程序理論基礎，尤其是奈米過濾和逆滲透程序。當一張半透膜隔開稀薄溶液和濃溶液時，由於兩端溶液濃度的差異，稀薄溶液端的溶劑會通過半透膜擴散至高濃度端，這一現象稱為滲透(如圖二)。當溶劑擴散達兩端平衡時，高濃度端所增加的液壓差稱為滲透壓。反之，如果反向在高濃度端加壓，使施加壓力大過滲透壓，則高濃度端的溶劑反而會往低濃度端流動，這種強迫反向的滲透程序就稱為逆滲透(如圖三)，逆滲透水的製作就是利用這樣的原理。由於分離水分子和離子的半透膜孔洞相當小，要找到高透流率的半透膜相當不容易，再加上以逆滲透方式操作時要施加相當高的壓力，要製備出同時具有高機械強度的材料也相當困難。

逆滲透膜在水處理上的應用可分為：飲用水的淨化、水回收再利用、電子級超純水的製備，以及苦鹹水/海水脫鹽等四大應用方向，主要的差異在於鹽類阻絕率、操作壓力和透水率的不同。近年來台灣許多食品大廠紛紛生產包裝飲用水，機關學校和餐館普遍裝設飲水或淨水機，部分家庭也在自來水的進口處加裝多

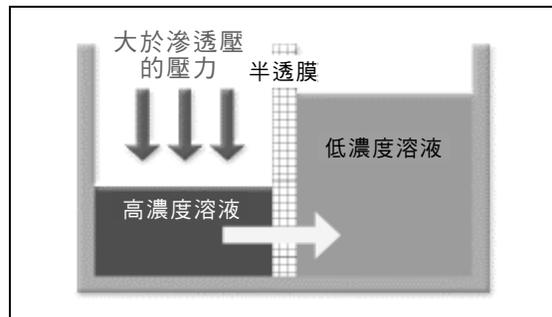
道濾水設備，這些過濾設備的最後一道都裝置含泵的逆滲透膜組。飲用水所使用的逆滲透膜組，和其它工業用及海水淡化用逆滲透膜組的要求不同，離子阻絕率不可過高，以免飲水中離子濃度過低，影響人體的電解質平衡。因此，飲用水淨化所採用的逆滲透膜膜孔最大，所需的操作壓力也不須太高，以方便一般家庭使用。

台灣工業界在工業用水處理的觀念方面，已由以往只求達到排放污水的標準，進步到積極回收再利用，例如TFT-LCD面板產業，已經達到全廠70%用水回收的高目標，這些工業用水回收再利用的程序，都必須經過逆滲透的淨化處理。不同於飲用水的是，水中離子濃度要求是越低越好，因此採用的膜孔比較小，幸而水中離子濃度並不高，滲透壓不大，所需的操作壓力一般在15~30倍的大氣壓力左右。在高科技產業所需超純水製備的應用方面，由於水中離子濃度的要求嚴格，通常還必須結合離子交換樹脂塔或離子交換膜，才能完全去除水中離子，達到電子級的標準。

## 六、吸附型液體過濾材的應用

吸附型液體過濾材目前在國際上相當受到重視，其扮演之角色及功能性與離子交換樹脂雷同，但其高吸附面積，吸附重金屬離子之分子結構設計容易、應用於水處理領域均優於離子交換樹脂，目前國外大廠紛紛投入研究。表六為目前國際三大廠商吸附型液體過濾纖維之規格。

吸附型液體過濾材的應用包括水質軟化用濾材、重金屬廢水處理、重金屬回收、氣體吸附、核能用水、抗菌材料、超純水製作等廣泛的應用領域。其它特殊應用上，俄羅斯開展了對化纖吸附材料的研究，纖維在羧酸溶液中經



▲圖三 逆滲透壓理論示意圖

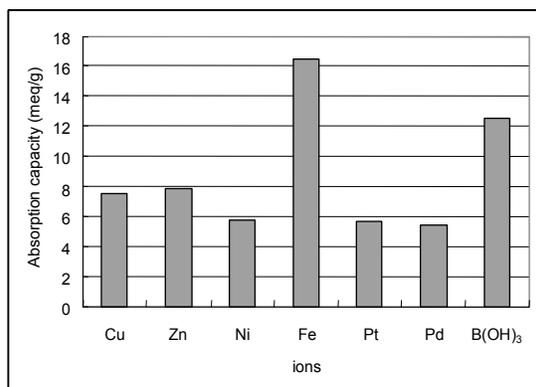
▼表六 市售之離子交換纖維之規格

	商品名	Matrix	規格描述	Application	交換容量(E)
TORAY (Japan)	ONEX	PSt-base	離子交換效率；低壓損	Ultrapure water	>2.0 meq/g
	RX-1	Filter paper	陰陽離子捕捉效率	Water analysis	>2.0 meq/g
Nitivity (Japan)	F-SC	PVA yarns	~12d；圓形斷面，D=35 $\mu$ m	Cation exchanger	>2.0 meq/g
	WC		~15d；長徑×短徑=40×15 $\mu$ m	Cation exchanger	>4.0 meq/g
	SA		~15d；長徑×短徑=55×15 $\mu$ m	Anion exchanger	>2.0 meq/g
	WA		~10d；長徑×短徑=55×15 $\mu$ m	Anion exchanger	>3.0 meq/g
IFOCH NASB (Russia)	FIBAN K-1	PP-St-DVB	D=30~55 $\mu$ m；厚度 3~12mm	Air and water	2.5~4 meq/g
	FIBAN K-4	PP	D=30~50 $\mu$ m；低壓損	Air and water	3.5~6 meq/g
	FIBAN A-6	PAN	D=25~40 $\mu$ m	Air and water	2~2.5 meq/g
	FIBAN AK-22	PAN	D=20~40 $\mu$ m；厚度 3~12mm，基重=300~1000g/m <sup>2</sup>	Individual protect	3.5~6 meq/g
	FIBAN X-1	PAN	D=20~30 $\mu$ m；厚度=3~12mm	Air and water	3.5~6 meq/g

過處理，主要用途是選擇性吸附金屬離子(銅離子)。而國內開發之X射線防護服，主要用離子交換纖維吸附鉛、鐵等鹽化合物，製成了具有射線遮罩功能的纖維。在抗菌方面，部分的金屬離子都有氧化抗菌作用，以強度大小區分為銀>汞>銅>鎘>鉻>鎳>鉛>鈷>鋅>鐵，如今科學家更發現其中帶正電的銀離子的還原能力最高，與氧化反應可生成氧自由離子基 $O^-$ 、 $O^{2-}$ ，且有殺菌及持久性。奈米銀屬於長效抗菌劑，如使用吸附型液體過濾材吸附金屬離子形成抗菌濾材，可應用於相關產品之上並保持長效。

## 七、工研院材化所高精密液體過濾材開發進展

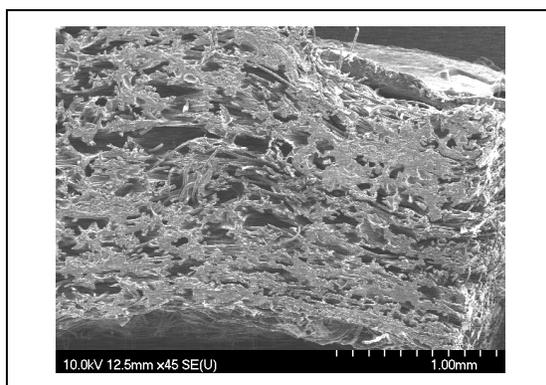
工研院材化所開發的高精密軟化水用液體過濾材可分為三部分，第一部分為離子高分子的開發，材化所開發的濾材對水中金屬離子具有高吸附容量如圖四(一般離子交換樹脂或離子交換纖維吸附容量為1~3meq/g)，能夠有效地應用於去除水中金屬離子，經處理後可達到水質標準。



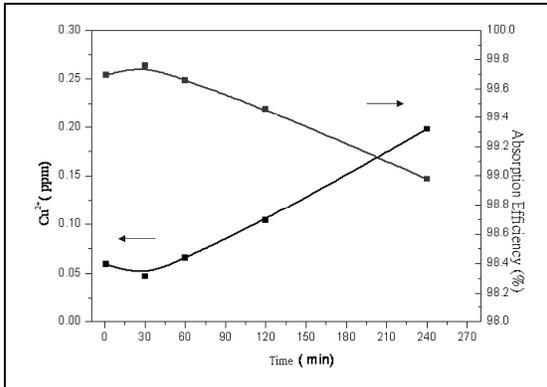
▲圖四 離子高分子吸附金屬離子之吸附容量

第二部分為高精密液體過濾材成型，以具有螯合功能且分子量高之吸附高分子，與不織布基材以複合材料方式結合，得到具吸附功能之液體過濾濾材；經過掃描式電子顯顯微鏡觀察(圖五)，可看出吸附高分子均勻分佈於不織布基材中。由於纖維具有高吸附表面積、高吸附效率及速率，能夠用於金屬離子吸附，經處理後甚至無排放水的顧慮，可以做到水回收再使用的等級。

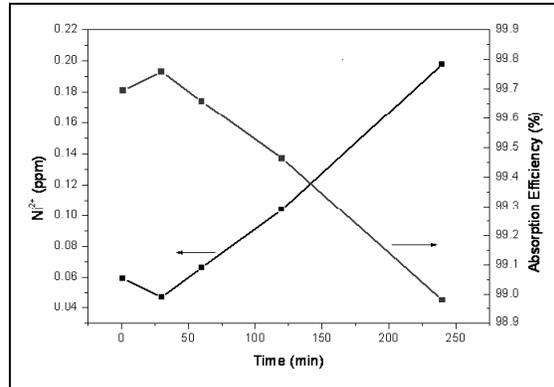
第三部分為開發之濾材可作連續低濃度金屬離子(銅離子及鎳離子)吸附，如圖六及圖七，原液金屬離子濃度為20ppm，經長時間吸附，其吸附效率達99%以上。此濾材應用於工廠的重金屬廢水處理，可達鎳離子及銅離子排放符合環保署所規定之排放標準(Ni<1ppm、Cu<3ppm)。另一方面，以自來水為原水進行製程用水的製作，可發現自來水原水導電度為300uS/cm，經處理後其導電度降低至約1uS/cm(圖八)，水中金屬離子去除率達99%以上。除了應用於重金屬廢水污染防治及製程用水方面，更朝多元化之發展，如家庭用過濾器、高科技產業用超純水製作、貴重金屬回收、觸媒、抗菌等方面為後續之研究。



▲圖五 高精密液體過濾材微結構分析



▲圖六 高精密液體過濾材應用於連續低濃度銅離子吸附



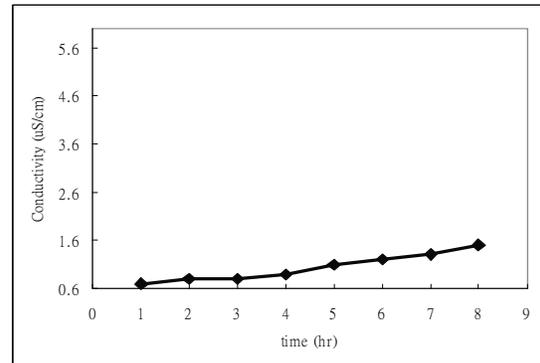
▲圖七 高精密液體過濾材應用於連續低濃度鎳離子吸附

## 八、結論

本文介紹了基本水處理的方式及應用，由於高精密液體過濾材提供高吸附面積，具有高吸附效率、速率、操作簡易等優點，未來能廣泛地用於重金屬廢水處理及貴金屬回收領域。有鑑於水資源的愈發珍貴，及工業用水處理的升級，高精密液體過濾材將能提供國人良好的生活環境，並降低廠商生產成本，為相當具開發潛力之技術。

## 參考文獻

1. 行政院環保署流水標準
2. Toray、Nitivy、IFOCH NASB公司網站
3. 行政院環境保護署, “水污染防治法規”, 行政院環境保護署編印, p.93 (1997).
4. Paul S. J., “POWELL ELECTROCOAGULATION –sustainable technology for the future”, Powell Water System Inc (2001).
5. C.Shiau, K. Hsueh, M-F Jan, “Wastewater Treatment via Electrical Coagulation for Selected Industries”, Proceedings, 4th Queensland Environmental Engineering Conference, Brisbane, Australia, pp.143-148 (2002).
6. 經濟部工業局, “廢水處理廠操作管理”, 經濟部工業局, pp.22-37 (1993).
7. 楊萬發, “水及廢水處理化學”, 國立編譯館, pp.229-254 (1987):
8. 陳繼楠, 自來水事業之國際統計資料及分析。自來水協會會刊, 19(3), 54-60。



▲圖八 高精密液體過濾材應用於製程用水之製作

9. 黃政賢, 給水工程。台北：高立圖書。
10. 經濟部水利署, 水資源論壇暨水資源保育與管理國土論壇。陳仲賢, 蓬勃的水經濟。全國水利會議, 台南, 國立成功大學 (2003).
11. DOE, Water Resource & Supply: Agenda for Action, Stationery Office,65. University of Delaware, Center for Energy and Environmental Policy (1996).
12. OECD, The Price of Water : Trends in OECD Countries (1999).
13. J. Gilron, N. Daltrophe and O. Kedem, “Trans-membrane pressure in nanofiltration,” Journal of Membrane Science 286 69–76 (2006).
14. K. Bousso, A. Belpaire, A. Volodin, C. Van Haesendonck, P. Van der Meeren, C. Vandecasteele, and B. Van der Bruggen, “Influence of membrane and colloid characteristics on fouling of nanofiltration membranes,” Journal of Membrane Science 289 220–230 (2007).
15. Hiroaki Ozakia, Huafang Lib, “Rejection of organic compounds by ultra-lowpressure reverse osmosis membrane,” Water Research, 36 123–130 (2002).