

# 默克純水報 H<sub>2</sub>O 教室

親愛的純水用戶：

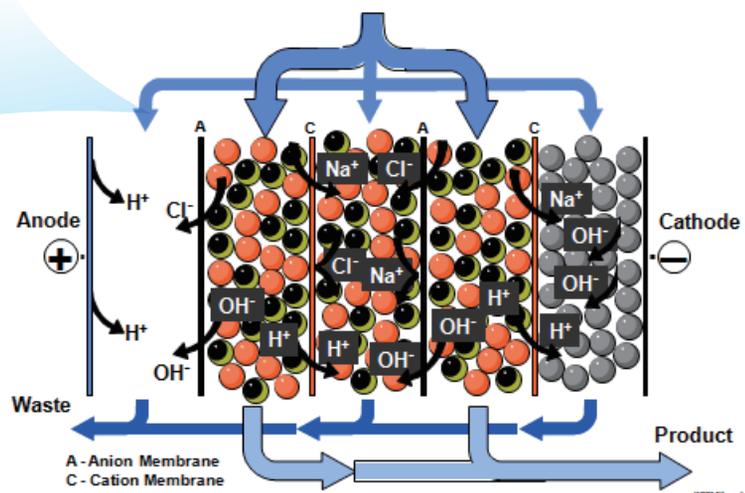
您好。

在上一期純水報中，我們討論水純化系統很常見且重要的技術：連續電子式去離子裝置 (Electrodeionization, EDI)。EDI 模組可以有效去除進水中的有機性及無機性的離子。我們再上一期介紹 EDI 模組的原理、主要結構及技術上的改良進程。

此篇文章中，我們將以許多實驗數據，來針對 EDI 的運作原理及效能做更詳細的說明，讓您對 EDI 如何有效去除水中離子等污染物質，能更透徹的了解。

再次感謝您的閱讀，也希望此篇文章對您的實驗或研究有很大的幫助！

台灣默克  
默克密理博事業體  
純水技術處 敬上



## 第十五期

### 「連續電子式去離子裝置 (Electrodeionization, EDI) 的效能」<sup>1</sup>

2014. 01. 13

#### EDI 模組的效能：製造穩定純度的純水

有幾個參數可用來判斷純水的純度。一般建議使用工業上認同的標準來偵測，如水中離子純度、總有機物質濃度，及特殊元素如矽或硼的含量等等。水質的穩定性是衡量 EDI 效率及長時間效能的重要指標，因此，此篇文章所顯示的實驗數據，都將著重在 EDI 去除剛所提及污染物質的效能。RO 及 EDI 串聯使用的預期效果及水質，亦將於此文章說明，因為 EDI 通常與 RO 一起串聯運作。

#### ● 離子的去除

##### - 比阻抗值 (Resistivity)

比阻抗值 (resistivity) 在水純化技術不斷發展的過程中，仍是偵測總離子純度最簡易及相關性最高的參數之一。當 EDI 模組不斷發展，其運作效能不斷被評估的同時，許多 EDI 模組產水的比阻抗值都需被記錄。圖 1 顯示兩種 EDI 模組 (35L/hr 及 10L/hr) 不同時間下產水比阻抗值的數據，藉由此圖我們可以看出 EDI 模組的效能情況：

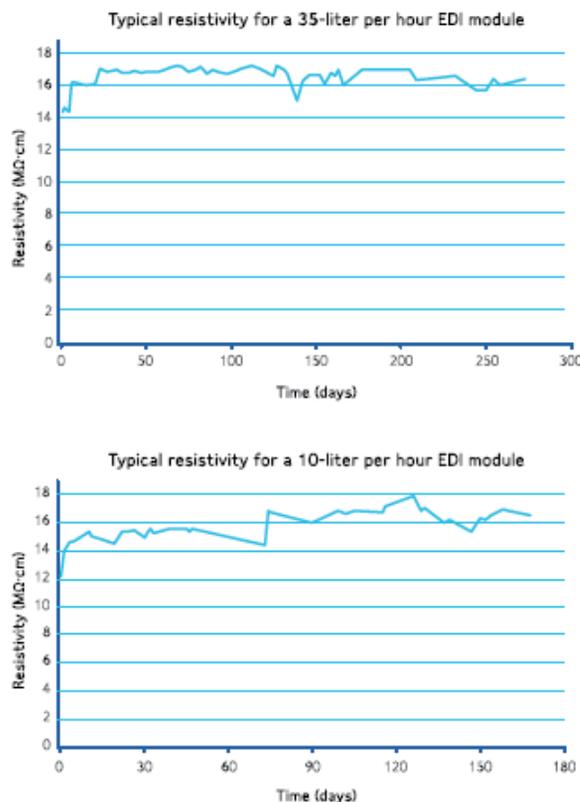


圖 1 RO-EDI 水在不同時間下測得的比阻抗值，上圖為製水速率 35 L/hr 的 EDI 模組，下圖為製水速率 10 L/hr 的 EDI 模組。RO 進水的離子參數：比阻抗值 = 10~20 uS/cm, [CO<sub>2</sub>]=30~60 mg/l, [Ca<sup>2+</sup>]=1.6~3 mg/l (CaCO<sub>3</sub> 形式), [Mg<sup>2+</sup>]=1.6~3 mg/l (CaCO<sub>3</sub> 形式), [SiO<sub>2</sub>]=0.08~0.2 mg/l。

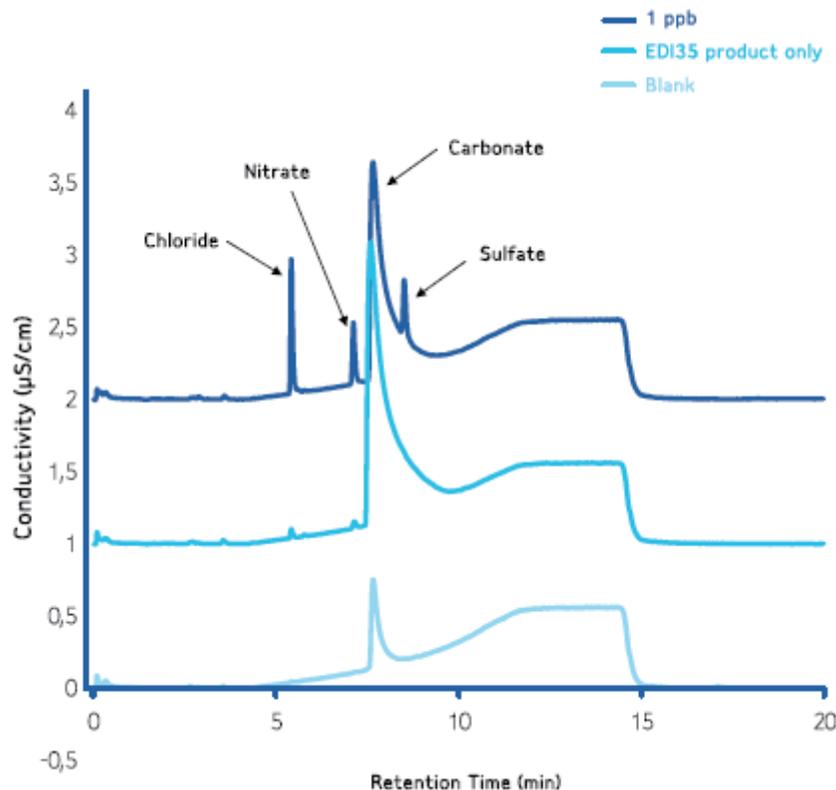
從兩種模組測量的結果皆可發現，在 6~9 個月的測試時間當中，即使比阻抗值的差異達到 4~5 MΩ.cm，但數值仍恆常維持在 10 MΩ.cm 以上。此比阻抗值的差異主要可能來自 RO 進水的品質，及水中二氧化碳的含量。

#### - 水純化所需離子質量平衡及理論電流

離子質量平衡是偵測 EDI 模組運作狀況的一個很好的方式。EDI 模組在動態上必須處於平衡：從模組排出的離子總濃度應至少等於進入模組的離子總濃度，意味著沒有離子是滯留在模組當中的。進入模組的離子來源只有 RO 進水，以及於任一時間點已結合在離子交換樹脂上的離子；從模組排出的離子，則是產水（純化水）及濃縮排放廢水。對一個 EDI 模組而言，純化水所需的直流電流量主要與 RO 進水中溶解的二氧化碳濃度，及加進離子交換區塊的離子強度有關（此部分需靠再生去除）。這些加進的離子是水中所有離子種類及二氧化碳的總和。理論電流是由離子質量平衡的考量來決定，要去除一當量離子交換區塊的離子，需要導入一法拉第的電流。要完成此平衡所需的最小電流，與導入的離子含量成正比。

#### - 以離子層析法量測離子的含量

圖 2 為以離子層析儀測量 RO-EDI 水的離子含量，其結果顯示，最原始自來水中所含所有主要的陰離子 (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) 及陽離子 (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)，其含量皆低於 1 ppb。



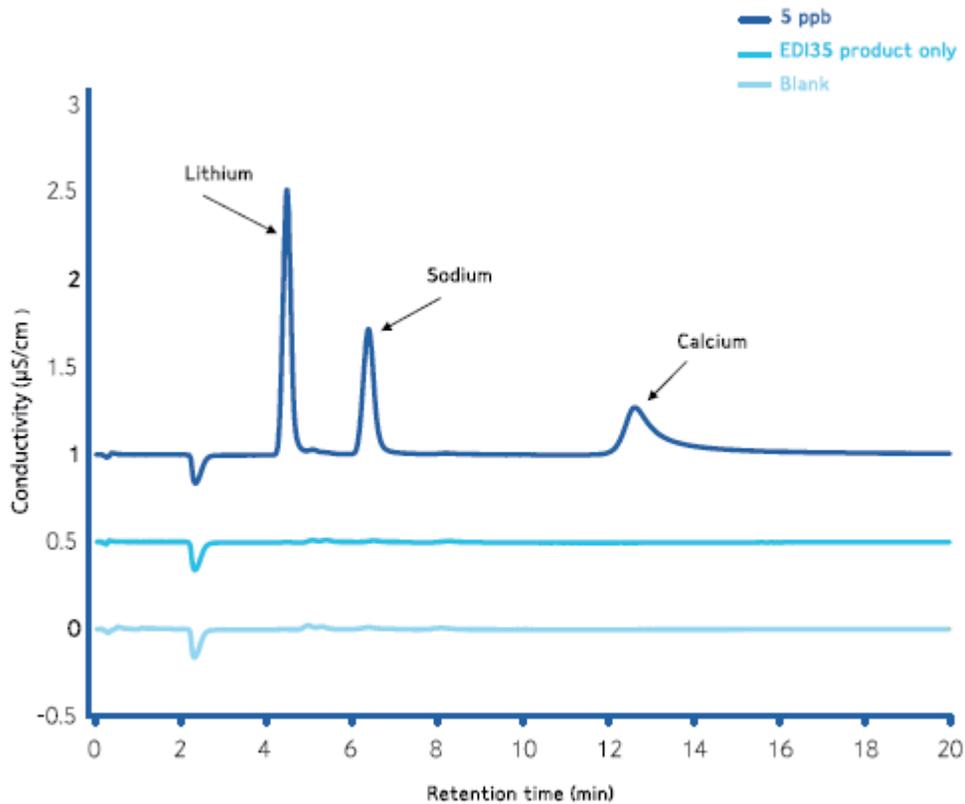


圖 2 RO-EDI 水用離子層析法分析的結果

- 以 ICP-OES 分析金屬含量

表 1 顯示以 ICP-OES 及 ICP-MS 分析金屬含量的結果。從結果我們可以發現，RO-EDI 水裡的金屬含量比 ICP-OES 對 11 項元素的偵測極限還要低。從 ICP-MS 測試的結果，我們可以獲得更加準確的數值。結果顯示所有離子含量範圍皆為 1 ppt 以下到 200 ppt 之間，與離子層析法測試 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 離子的結果一致。

Element	λ Å	ICP-OES (ppb)			ICP-MS (ppt)		
		LQ ppb	Tap water	Elix <sup>®</sup> water	Isotope	LQ ppt	Elix <sup>®</sup> water
Li	6707	1	4.4	< 1	7	0.3	< 0.3
Na	5889	4	12 000	< 4	23	3	194.5
Mg	2852	1	12 100	< 1	24	2	2.07
Al	1670	1	1.2	< 1	27	1.5	10.8
K	7664	10	881.5	< 10	39	1	67.3
Ca	1840	10	129 900	< 10	40	5	29.8
Ti	3349	1	< 1	< 1	48	3	54.9
Mn	2576	0.5	< 0.5	< 0.5	55	0.5	1.35
Fe	2599	1.5	5.3	< 1.5	56	1	7.04
Co	2286	1.5	< 1.5	< 1.5	59	0.4	0.47

Element	$\lambda$ Å	ICP-OES (ppb)			ICP-MS (ppt)		
		LQ ppb	Tap water	Elix <sup>®</sup> water	Isotope	LQ ppt	Elix <sup>®</sup> water
Ni	2316	1	< 1	< 1	60	1	6.23
Cu	3247	2	< 2	< 2	63	0.6	19.76
Zn	2138	0.8	< 0.8	< 0.8	64	3	56.68
Sr	4077	0.5	227.8	< 0.5	88	1	103.4
Mo	2020	1.5	5.8	< 1.5	95	1	< 1
Ag	3280	1.5	< 1.5	< 1.5	107	0.2	13.6
Cd	2144	0.5	< 0.5	< 0.5	111	0.5	< 0.5
Ba	2335	0.5	48.2	< 0.5	138	0.075	206.3
Pb	2203	8	< 8	< 8	208	0.25	5.6

表 1 以 ICP-OES 及 ICP-MS 分析 Elix 系統所產製的純水 (即 RO-EDI 水) 中各元素的濃度。LQ = Limit of Quantification.

#### - 比阻抗值與 pH 值

通常 EDI 模組產水的比阻抗值皆可達 15 到 17 MΩ.cm，但通常不會達到 18.2 MΩ.cm，即 25 °C 下超純水的最大理論比阻抗值。此差距的 1~3 MΩ.cm 可以由幾個因素來解釋。首先也是最主要的因素，即前面所提到的 ICP-MS 結果，水中仍存留一些微量的離子。雖然存在的每種離子的含量皆非常低，但所有污染的離子總合卻可貢獻 1~3 MΩ.cm 的比阻抗值。若加入 1.5~5 ppb 的 NaCl 至水中，類似的結果亦會出現。另外，氫離子(H<sup>+</sup>) 與氫氧根離子 (OH<sup>-</sup>) 亦是造成比阻抗值 1~3 MΩ.cm 差距的可能原因。

比阻抗值讀值大於 15 MΩ.cm，意味著氫離子濃度低於  $1.2 \times 10^{-7}$  M，或氫氧根離子濃度低於  $2 \times 10^{-7}$  M (基於計算的目的，假設各種離子皆為該環境中單獨存在的離子)。此亦表示比阻抗值大於或等於 15 MΩ.cm 的 RO-EDI 水，其 pH 值為 6.9~7.3 之間。用來測量超純水 pH 值的方法，亦應等同於測量 RO-EDI 水 pH 值的方法。

#### ● 總有機碳 (TOC) 含量

以總有機碳 (Total organic carbon 或 Total oxidizable carbon, TOC) 為指標的有機物質含量，是水純化步驟中一個很重要的考量因素。有機污染物質的含量不僅會影響許多實驗應用，高濃度的有機污染物質亦會降低純化步驟的效果。有機物質尤其會因親和力而結合在離子交換樹脂上，進而形成樹脂表面的一層披覆 (coating)，樹脂上有離子交換能力的區域因此失去能力，使樹脂整體的交換效能降低。表 2 顯示數個 EDI 模組的 TOC 值偵測結果 (單位: ppb)。

原則上 EDI 模組對於中性分子沒有任何作用，羧酸 (carboxylic acids)、磺酸鹽 (sulfonates) 與銨類 (ammoniums) 等帶電荷的有機物質將像無機離子一般，結合在離子交換樹脂上，最終會被排放到離子濃縮的廢水區塊中。因此，從 RO 到 EDI 水，TOC 值會些微下降。在正常運作狀態下，RO-EDI 水的 TOC 值於流路上會測得低於 30 ppb，在流路外會測得 50 ppb。

Inlet TOC [ppb]	Outlet TOC [ppb]
61	30
51	28
44	33
47	11
64	27
38	26

表 2 數個 EDI 模組的產水 TOC 值 (單位: ppb), 進水是 RO 水。

## ● 矽與硼

矽與硼是兩個較難被離子交換樹脂去除的元素，因為它們在中性的 pH 值之下只會有些微的離子化。兩個主要在水中被測得的酸，矽酸 (silicic acid) 跟硼酸 (boronic acid)，分別有 9.5 及 9.2 的 pKa 值。矽跟硼類通常是離子交換樹脂上首先被排放出來的物質。

RO 與 EDI 技術的結合是去除矽非常有效的方法。所有形式的矽都可被 RO 半通透膜非常有效的排除，矽酸 (silicic acid) 則可於 EDI 步驟進一步被去除。

表 3 顯示經過 RO-EDI 純化處理後矽的期望值。圖 3 則顯示 40 天期間矽的測量值。即使自來水中的污染物質濃度變化很大，RO-EDI 水中矽的含量仍然維持在很穩定的含量。

硼的相關化合物 (硼酸鹽 borate, 或硼酸 boronic acid) 會於 RO 處理後被一部分去除 (約 40~50%)，並進而被 EDI 模組去除。當 RO 水 (EDI 進水) 中的硼含量為 13.2 ppb 時，EDI 處理後含量可降至 2.3 ppb。

Tap feed water Reactive silica [ppb]	Elix <sup>®</sup> system water Reactive silica [ppb]
9 350	< 10
7 100	8
13 000	9

表 3 自來水及 Elix 水 (RO-EDI 水) 所測得反應矽 (reavtive silica) 的濃度 (單位: ppb)。

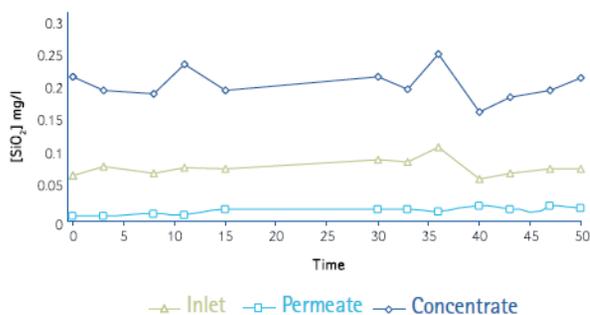


圖 3 不同時間下反應矽 (reavtive silica) 的濃度 (單位: ppb) 圖。

備註：

1. 資料來源: Millipore The R&D Notebook - RD010