



行政院環境保護署

109 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

以薄膜蒸餾法進行重金屬污染 地下水之整治

期末報告(定稿)

主辦單位



行政院環境保護署

專案執行單位

中原大學／環境工程學系

專案主持人

王雅玢 教授

專案執行期間

109 年 01 月 30 日起至

109 年 12 月 04 日止

中 華 民 國 109 年 11 月 印製



日期：



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



中文摘要

各類產業所產生之廢水常因製程所需而產生高鹽份或高電導度，且受限於水回收技術之限制，將無法順利進行廢水回收，因此該製程廢水除非能直接再利用，否則常須混入其他廢水一起處理或委外處理，因而增加生產成本。本研究利用空氣間隙薄膜蒸餾技術之高效阻擋特色，可應用於處理各類高電導度廢水之特性，探討應用此技術於受重金屬污染土壤地下水整治之可行性。

為此本團隊將開發一套氣體分隔式薄膜蒸餾系統(AGMD)，並且利用此系統對於模擬含鉻地下水進行測試，倘若此次實驗結果對於重金屬鉻具有極高之分離效果，將可進一步探討該技術是否適合應用於受重金屬污染地下水整治之可行性，提供土基會做為未來針對受重金屬污染地下水之另一技術選擇。本團隊自行配置不同濃度之鉻廢水當成進料，並探討進料端之溫度 50°C、60°C 及 70°C 及進流量 2.0 L/min、3.1 L/min 及 4.2 L/min 對分離效能的影響，此實驗結果未來將提供結合再生能源使用之依據，讓利用溫差驅動之薄膜蒸餾模組有望成為零排放技術之選擇。

本團隊目前已完成薄膜蒸餾模組之架設，針對人工配置的含鉻廢水，濃度 10ppm 及 100ppm 之標準品進行試驗，結果顯示 AGMD 確實可有效去除重金屬鉻，在試驗第一小時三組雙重複實驗均可達去除率 99.5% 以上。從實驗設計結果得知，鉻進流濃度對於去除率的影響最大，研究亦測試實廠 5 個含鉻廢水，發現在高濃度廢水下(>10000 ppm)，其鉻去除效率可達 99% 以上，但對於低濃度(<10 ppm)，其鉻去除效率僅達 46%，因為實廠廢水取得不易，測試時間較短，尚需進行更多測試，取得更多數據以提供參考，但初步證實 AGMD 對於人工多元組合金屬廢水及高濃度的含鉻實廠廢水皆可達 99% 以上去除效率。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



Abstract

Many industries have produced the wastewater with high salinity and conductivity from the production processes and cannot accomplish the water recycle due to the limitation of recovery technology. In this case, the wastewater could only be mixed with other wastewater for treatment or treated by other certified treatment companies. This will increase the business cost. This study applied the air-gap membrane distillation technology (AGMD) to treat the polluted groundwater with heavy metal and to discuss the feasibility of the treatment cost. Our group has developed an AGMD module to test the capacity of heavy metal treatment for the polluted groundwater. The 10 ppm, 50 ppm and 100 ppm of chromium standards were prepared to simulate the polluted groundwater and the effects of operational temperature of 50°C, 60°C and 70°C and inflow flow rate of 2.0 L/min, 3.1 L/min and 4.2 L/min will be evaluated. The results will provide valuable information to integrate the AGMD module with the renewable energy application. This integrated module is expected to be an alternative zero-discharge technology in the future.

In this study, the preliminary test for the AGMD module was conducted. The results show that AGMD can effectively remove heavy metal chromium, and the removal rate of the three sets of double experiments can reach more than 99.5% in the first hour of the test. It is known from the experimental design results that the chromium influent concentration has the greatest influence on the removal rate. The study also tested 5 real chromium-containing wastewater and found that the chromium removal efficiency can reach more than 99% under high-concentration wastewater (>10000 ppm), but for low concentrations (<10 ppm), the chromium removal efficiency is only 46%. However the real wastewater is not easy to obtain, and the test time is short, more tests and more data are needed to provide reference. The preliminary confirmation AGMD can achieve a removal efficiency of over 99% for both artificial multi-component metal wastewater and high-concentration chromium-containing real wastewater.



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



目錄

中文摘要	I
ABSTRACT	III
目錄	V
表目錄	VII
圖目錄	IX
一、前言	1
二、研究目的	3
三、文獻探討	5
3.1、我國土壤地下水鉻污染現況	5
3.1.1、鉻基本特性與應用	6
3.1.2、世界鉻污染概況	9
3.1.3、我國現有部份鉻污染控制廠址	11
3.1.4、我國現有分部鉻污染整治污染廠址	13
3.2、土壤地下水鉻污染整治技術	14
3.2.1、鉻污染量之定量方法	14
3.2.2、鉻污染整治技術	15
3.3、薄膜蒸餾技術	27
3.3.1、薄膜蒸餾概論	27
3.3.2、薄膜蒸餾之優點	29
3.3.3、影響薄膜蒸餾之因素	30
3.3.4、質傳理論	45
四、研究方法與過程	53
4.1、研究方法	53
4.2、工作進度甘特圖	59
五、結果與討論	61
5.1、薄膜蒸餾模組測試	61



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

5.1.1、前期模組測試.....	61
5.1.2、預測通量模型與實際通量之關係.....	64
5.1.3、通量模型與主因子效應之關係圖.....	64
5.1.4、通量模型與重要因子.....	64
5.1.5、預測通量模型之方程式.....	64
5.2、各因子對膜通量影響探討.....	67
5.2.1、熱端進料溫度:.....	67
5.2.2、熱端流率變化之影響.....	67
5.2.3、冷端流率變化之影響.....	67
5.2.4、熱端進料液含 NaCl%對滲透通量之影響.....	68
5.2.5、各因子效應對預估通量影響之大小.....	68
5.2.6、通量模型之應用.....	71
5.3、理論通量與實際滲透通量.....	72
5.3.1、理論滲透通量.....	72
5.3.2、理論滲透通量與實際滲透通量差異之原因量化分析.....	73
5.4、針對人工含鉻廢水進行測試.....	78
5.5、實場廢水之測試.....	88
六、參考文獻.....	92
附錄一 109 年度專案成果績效自評表.....	1
附錄二 申請計畫書審查意見回覆對照表.....	1
附錄三 期中報告書審查意見回覆對照表.....	1
附錄四 期末報告書審查意見回覆對照表.....	1



表目錄

表 3.1 鉻污染案例	10
表 3.2 台灣地區鉻污染控制場址	12
表 3.3 台灣鉻污染整治場址	13
表 3.4 土壤地下水鉻污染整治技術案例	22
表 3.5 常用 MD 膜聚合物材料之理化特性	32
表 3.6 市售商業微濾膜用於 MD 之 LEPW 值	32
表 3.7 DCMD 操作模式下不同條件下最佳膜厚參考表	35
表 3.8 空氣與水蒸汽之熱傳係數	38
表 3.9 水蒸氣分子之平均自由徑與 kn	46
表 3.10 典型 MD 擴散型態與機制	47
表 5.1 因子項目與設定之水準	61
表 5.2 影響通量之重要因子判斷	66
表 5.3 影響通量差異之重要因子判斷	77
表 5.4 五種實驗因子及高低水準	78
表 5.5 兩種實驗因子及高低水準	83
表 5.6 樣品廢水背景濃度及去除效率	88
表 5.7 不同通量下產水成本分析	90



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



圖目錄

圖 3.1 鉻金屬外觀.....	6
圖 3.2 (A) 印度坎普爾邦土壤污染的鉻的特徵；(B) 坎普爾的地下水污染鉻的特徵.....	9
圖 3.3 地下水抽出及處理法.....	16
圖 3.4 現地化學氧化法.....	17
圖 3.5 各種類型透水牆處理技術圖.....	18
圖 3.6 MIP 系統組成說明示意圖.....	23
圖 3.7 MIP 系統操作步驟.....	24
圖 3.8 薄膜蒸餾原理示意圖.....	28
圖 3.9 薄膜蒸餾種類.....	29
圖 3.10 薄膜蒸餾之氣液介面示意圖.....	32
圖 3.11 不同膜孔徑之通量及鹽阻率.....	33
圖 3.12 DCMD 於不同膜厚之通量及能源效率關係圖.....	35
圖 3.13 不同型式支撐層與活性層掃描式電子顯微照片.....	38
圖 3.14 膜組之型態與架構.....	39
圖 3.15 氣隔式薄膜蒸餾極化現象示意圖.....	40
圖 3.16 流速對氣隔式薄膜蒸餾之影響.....	44
圖 3.17 空氣間隙寬度對薄膜蒸餾之影響.....	45
圖 3.18 直接接觸式薄膜蒸餾質傳示意圖.....	49
圖 3.19 不同模式理論質傳係數與溫度之關係.....	51
圖 4.1 AGMD 模組架構.....	54
圖 4.3 AGMD 熱、冷端冷水板規格.....	55
圖 4.4 AGMD 冷端冷凝不鏽鋼板與網格墊片規格.....	55
圖 4.5 AGMD 板框模組裝完成圖.....	57
圖 4.6 AGMD 實驗設備組裝架構.....	57
圖 5.1 廢水處理流程圖.....	63
圖 5.2 預測通量模型與其 95%信賴區間圖.....	65



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

圖 5.3 通量與因子效應之關係圖	65
圖 5.4 熱端進料溫度對膜通量之關係圖	68
圖 5.5 熱端流速對膜通量之影響	68
圖 5.6 熱端進料液含 10% 鹽時熱端流速對膜通量之影響	69
圖 5.7 熱端進料液含 19.2% 鹽時熱端流速對膜通量之影響	69
圖 5.8 冷端流率對膜通量之影響	69
圖 5.9 不同鹽度下冷端流率對膜通量之等高線圖	69
圖 5.10 熱端進料液含 NaCl% 對膜通量之影響	70
圖 5.11 影響 AGMD 膜通量之因子重要度	70
圖 5.12 AGMD 膜通量之因子影響度	70
圖 5.13 通量模型之應用範例	71
圖 5.14 進料液溫度與熱端進料流率對通量之影響	72
圖 5.15 鹽度對 AGMD 理論通量之影響	73
圖 5.16 中間水準與高水準含鹽量 AGMD 理論通量與實際通量	74
圖 5.17 含鹽量與實際通量佔理論通量比例與因子關係	75
圖 5.18 理論與實際通量之差異模型與其 95% 信賴區間圖	76
圖 5.19 通量差異與因子效應之關係圖	76
圖 5.20 影響 AGMD 理論通量與實際通量差異之因子重要度	77
圖 5.21 反應曲面法	79
圖 5.22 各階段相關性平均分析	80
圖 5.23 進料鉻濃度(無氯離子之影響)對去除率之影響比較圖(A)進料量為 2L/MIN(B)進料量為 4L/MIN	81
圖 5.24 氯離子濃度對去除率之比較圖(A)進料量為 2L/MIN(B)進料量為 4L/MIN ..	82
圖 5.25 針對 JMP 系統中的進料端鉻濃度及氯離子濃度對鉻廢水去除效率之關係	84
圖 5.26 溫度對進料濃度為 100PPM 的鉻廢液影響且進料量皆為 4L/MIN(A)氯離子 濃度為 0PPM(B)氯離子濃度為 10500PPM	85
圖 5.27 進料流量的增加對於鉻廢液 100PPM 影響(A)70°C (B)40°C	86



圖目錄

圖 5.28 利用最佳參數對於鎳、銅、鉻等金屬去除效率之顯示.....	87
圖 5.29 含鉻實廠廢水透過薄膜蒸餾的去除效率.....	89



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



一、前言

台灣地區受限於氣候、地形、地質等環境因素影響，水資源不易儲存，加上人口快速增長與許多產業興起之下，容易產生地下水污染之問題，為了能使環境與產業能永續發展，地下水污染整治儼然成為了重要的課題。

由於以往的台灣屬於農業型態，因此對於環保知識較為不足，與環保之相關法規尚未開始出現，所以陸續出現許多因廢棄物處理不當而導致土壤及地下水污染問題。因此我國環保署於民國 89 年 02 月 02 日正式實施土壤及地下水污染整治法(於民國 99 年 02 月 03 日修正簡稱為土污法)，由於土污法的建立，開始對於受污染之土壤及地下水有一套完整的系統。不論是預防機制、法規制度、收費制度等到現今已有具體成果。環保署為了解決污染問題及有效掌握和解決廢棄工廠及廢棄物之問題，對於台灣目前之污染現況廠址均以透明化方式呈現在民眾前，使民眾可以一同監督廠址整治之現況以及了解周遭之土壤及地下水是否受到污染。

目前於地下水污染整治主要為三大手段，包括(1)行政管制(2)阻止污染物擴散(3)清除污染物。行政管制主要為以法規方式去執行公告及命令，阻止污染物之擴散方式包括擬蓋阻水牆、覆蓋法、抽水或注水井、阻水或注水溝，而在地下水污染的清除技術則包括有地下水抽取處理(Pump and Treat)及微生物處理(Bioremediation)兩大類，其中以微生物處理法可有效降解有機污染，但對於重金屬污染之地下水則無法有效去除，而地下水抽除法則為將污染水抽出後以傳統或新穎之廢水處理程序進行處理，包括離子交換樹脂、混凝、活性碳吸附、薄膜法等，其中薄膜法薄膜具有極高的重金屬阻擋能力，因此極適合將受重金屬污染之地下水進行濃縮，再將濃縮液用其他物化處理程序進行分離，其去除率幾乎可達 100%，惟薄膜程序中的 RO 薄膜耗電量高，處理成本較傳統處理法高。目前世界各國針對薄膜蒸餾(membrane distillation, MD)技術正在積極研發當中，薄膜蒸餾設備簡單，主要為利用進料端與出料端溫差所導致之蒸氣壓差形成動力驅使進料端之水成為水蒸汽並透過薄膜到出料端，其物質去除率接近 100%，如能搭配可再生能源如廢熱、太陽光熱等，則可大幅降低操作費用，僅為傳統 RO 處理之 40%，極具競爭力。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



二、研究目的

本研究是對於薄膜蒸餾具備研究基礎，且對於受重金屬污染之地下水整治技術，此方法屬較新穎的技術選擇，目前的地下水整治大多採取傳統地下水抽除法以及微生物處理法，此兩種方法對於清除條件有一定的限制條件。薄膜蒸餾優點是利用薄膜之疏水特性形成較高之阻擋率，因此對於分離地下水中之重金屬回收及整治有一定成效，且經分離重金屬後之地下水將有機會直接進行補充以避免地下水層之不飽和，此作法可以有效的讓水循環再利用且分離後之有價金屬亦可再使用。由於 MD 需透過溫度差異造成蒸氣壓差使其成為動力，因此有效的結合太陽能電板發電，用以調節溫度亦可成為一個關鍵。另外，根據現行地下水污染之重金屬種類調查發現，整治場址及控制場址中污染重金屬案件最多依序為鉻、鉛、鎳，因此本研究係針對含鉻金屬污染之地下水進行測試。

因此，本研究將設置一薄膜蒸餾模組，改變不同溫差以及操作通量，探討該技術用於受重金屬污染地下水整治之可行性。綜合上述內容，本研究計畫預計完成工作：

1. 建立氣體分隔式薄膜蒸餾系統(AGMD)之模組 1 套。
2. 通過薄膜蒸餾系統測試設備，完成模組冷熱端溫度變化之影響試驗，以求得最佳溫差效能條件。
3. 通過薄膜蒸餾系統測試設備，完成模組料液進料量之影響試驗，以求得最佳分離效能條件。
4. 討論影響薄膜蒸餾模組分離效率之試驗影響因素。
5. 撰寫系統運行情況和建議報告，針對影響模組操作之試驗因素，進行長效可行的分離測試評估和效能分析。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



三、文獻探討

隨著人文社會的發展造成環境氣候的變遷，環境議題早已成為國際間廣泛討論及研究的問題。國際間關注的環境議題除了石化燃料存量及電能發展的問題之外，更著重於水資源的開發及使用。基於氣候極端化的原因，水資源的管理策略與再生技術的發展日漸重要。同時也促使水再生技術的研究日益精進。為了提高水回收淨化技術，研究技術的精進不可或缺，除了須考量廢水特性與回收處理後的水質是否符合水質排放標準外，設施設置、操作、維護成本亦納入考量因素。在環保意識抬頭的現今，節能、回收、再利用的觀念也成為研究技術的考量方向。因此，如何有效的從各領域的廢水中分離並達到水回收意義的研究課題，也是我們需要努力的目標。薄膜技術發展之今日發展出薄膜蒸餾技術，該技術克服了逆滲透技術所需之高操作壓力及低回收率之問題，只需低階能源即可運作，也被公認為具有處理濃鹽水以進行水回收之重要技術。根據現有薄膜蒸餾技術之發展成果，除了水回收外，其優越之分離效能也被視為潛在土壤地下水污染整治先進技術之一，因此本文希望以薄膜蒸餾技術針對處理受污染之土壤地下水之適用性進行探討。

3.1、我國土壤地下水鉻污染現況

隨著我國城市化的快速發展，大量工業企業搬遷改造後遺留下許多污染較為嚴重的場地，根據以往進行之土壤重金屬含量監測結果發現，其中鉻污染情況較為嚴重。土壤鉻污染主要是防鏽處理、冶金爐及舊電鍍製程區之作業影響，或電鍍廢污水處理設備以及排放管線可能有滲漏所致，工業生產進程中，鉻鹽使用後會有鉻渣存在，如果鉻渣長期堆放在場地，人們沒有有效處理這些堆放的鉻渣，將會導致場地內土壤和地下水中金屬鉻含量嚴重超標，出現金屬鉻污染之問題。

當污水中含有高濃度的鉻離子，污水留經過土壤時，土壤會吸附相當多的鉻離子。當污水排放停止時，這些鉻離子就殘留在土壤中。下雨之後不含鉻離子的水滲入土壤，土壤吸附的鉻離子就會釋放出來到水中，隨著水往下流動，進入更深的地層，吸附在土壤中，若到達地下水含水層，就可能隨著地下水傳播到更遠的地方。如部分鉻渣堆放的位置距離河流較近，且周圍居住人口密集，這種環境敏感區內如果出現金屬鉻污染現象，將會嚴重影響著周圍的生態環境，並且危害著人的身體器官與生命系統(尿毒症及肝壞死)，嚴重情況下也會引發死亡現象。目前我國土壤鉻污染監測標準值為175(毫克/公斤-土壤)、管制標準值為250(毫克/公斤-土壤)。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

3.1.1、鉻基本特性與應用

3.1.1.1 基本特性

鉻(Chromium)為自然元素，原子序為 24，化學符號是 Cr，為一種銀色的高熔點金屬(如圖 3.1)，質地堅硬，表面帶光澤，無臭、無味、具延展性。鉻是存在於石頭、動物、植物與土壤中的元素，可以液體、固體或氣體的型態存在，常見的形式為鉻、三價鉻與六價鉻。在自然界中，鉻主要以鉻鐵礦 ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$) 的型式存在。工業上則以元素鉻、三氧化二鉻 (Cr_2O_3)、三氧化鉻 (CrO_3)、鉻酸 (H_2CrO_4) 以及鉻酸鹽或重鉻酸鹽之用途最廣。鉻是一種高價值的金屬，其經高度拋光後，仍能抵抗鏽蝕；鉻亦為不鏽鋼的主要添加物，為其提供防蝕特性。由於鉻在電鍍中多為鉻酸的型態，其在水相中為帶負電荷的 HCrO_4^- ，而土壤表面的電位多為負電，因此鉻酸離子與土壤的吸附能力，相對較其他重金屬離子為小，亦即一旦發生鉻酸洩漏，鉻酸根離子的移動性較其他重金屬離子相對容易。



圖 3.1 鉻金屬外觀

3.1.1.2 危害特性

鉻是人體必需的微量元素，從食物中獲取有限，需另外補充。研究顯示有機鉻是人體最容易吸收及最安全的鉻形態，有機鉻能貼附在胰島素上，使細胞上的胰島素接收站，能充分吸收胰島素，強化細胞對胰島素之吸收功能。生態環境中金屬鉻主要以兩種價態存在-三價鉻和六價鉻，三價鉻是幫助人類使用糖分、蛋白質及脂肪的必須營養素，它來自於天然食物，可供人體吸收、利用，為幫助人類使用糖分、蛋白質及脂肪的必須營養素。在美國，三價鉻攝取量一般建議是每日攝取 50 至 200 微克。根據調查顯示，一般人每天從飲食中平均只能獲取 20 至 40 微克的三價鉻量，又糖尿病患比正常人更容易流失體內的鉻元素，因此選擇適當飲食來源，補充足量的鉻元素，對於正常人預防糖尿病及糖尿病患維持體內血糖穩定是非常重要的。而六價鉻嚴重污染生態環境，其毒性是三價鉻的一百倍以上，可溶性鉻酸鈉與鉻酸鈣有著較強的氧化性，吸入高濃度



的六價鉻會造成鼻黏膜疼痛、鼻塞、流鼻水及呼吸問題（如：氣喘、咳嗽、呼吸短淺與喘息等）。這些影響會因空氣中不同的鉻化合物與濃度而不同。攝入大量六價鉻所引起的影響是急性腎小管損傷，食入六價鉻可能造成胃及小腸的疼痛或潰瘍，碰觸皮膚會引起皮膚表面潰爛，有些人則會產生紅腫或皮膚過敏症狀。而空氣中的鉻酸也會引起鼻中膈糜爛潰瘍或穿孔。動物經實驗暴露於六價鉻中，會造成精子損傷與傷害男性生殖系統。此外，六價鉻以被美國環保署 IRIS (Integrated Risk Information System) 歸類為 A Group，為已證實的人體致癌物。

3.1.1.3 工業應用

金屬鉻以零價的形式存在，用來製作鋼鐵，六價鉻與三價鉻則被用作為顏料中的鉻黃、染劑或色素，在皮革鞣製與木材保存等用途上都有可能使用。在金屬表面處理中，大多是以六價的鉻酸或重鉻酸作為鍍浴，僅少數使用三價鉻。各行業對鉻金屬之應用簡述如下：

1. 鉻電鍍工業：

電鍍是藉電化學原理，在金屬製品的表面鍍上一層均勻的金屬鍍層，使該製品不易銹蝕，又美觀耐用，鉻電鍍就是最常用的電鍍工業之一。目前，鉻在電鍍工業用量最多（佔鉻用量 43.2%）。通常工廠直接從國外進口鉻酸，或向進口商買入鉻酸，當做電鍍液主要原料，加上硫酸等電解質，藉電化學反應將鉻鍍在金屬製品上，經水洗、乾燥、拋光等過程完成鉻電鍍。在鉻電鍍的過程中，廢棄及意外排放之電鍍液是鉻污染的最主要來源。水洗過程之廢水亦會帶出鉻而污染環境。

2. 顏料和染料：

鉍鉻黃（ $\text{ZnO} \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）和鉻黃（ PbCrO_4 ）是工業上兩種重要的顏料，它們是油漆、噴漆等主要的呈色劑。本省製造鉍鉻黃或鉻黃的工廠，有的直接從國外進口重鉻酸鈉或重鉻酸鉀等鹽類，有的向進口廠商買入重鉻酸鹽，在適當的 pH 值下與鉍氧粉或硝酸鉛作用，就形成鉍鉻黃或鉻黃等沈澱。將此沈澱物脫水、乾燥、研碎之後包裝，即轉售給油漆或噴漆等製造工廠。鉍鉻黃和鉻黃製造過程中，反應槽上層之澄清液，沈澱物之脫水和成品研碎時之粉塵，是此類工業造成鉻污染的來源。

3. 鞣製皮革：

重鉻酸鈉（ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）等重鉻酸鹽是本省製革工業用來鞣製牛皮、豬皮等的重要工業原料。重鉻酸鹽與牛皮或豬皮真皮層中的蛋白質〔如成膠質（collagen）及彈性蛋白質（elastin）〕作用，產生具有彈性、耐久不腐而易於加工的各種皮革。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

廢棄之鉻鞣液以及水洗過程中之廢水，是此類工業鉻污染的主要來源。

4. 玻璃和陶瓷器製造以及大理石、玉石等磨光：

三氧化鉻是玻璃及陶瓷器製造業之重要綠色顏料，同時也是大理石、玉石等加工業不可或缺的磨光劑。本省所需此類物質主要是向進口商構入或直接從國外進口。

玻璃和陶瓷製造過程中，三氧化二鉻與玻璃原料一起變成成品，除了添加原料揚起之粉塵外，不會造成鉻污染。大理石磨光用的三氧化二鉻與大理石研磨後，隨沖洗水散置於環境中。不過，三氧化二鉻為一種極不溶於水之鉻化物，因此，此種鉻化物較不易造成環境污染。

5. 鋁材及其他金屬表面處理：

鋁材經硫酸陽極處理、水封等過程後的產品，就是日常所見之銀白色鋁門窗材料。此種材料也可再經鉻酸酐（ CrO_3 ）處理後，塗裝一層多元脂（polyester）等粉末，發色成棕色或咖啡色之粉末塗裝鋁材，供建築、裝璜等建材用。這種鋁材處理過程中，鉻酸酐僅當浸漬液，因此，廢棄之鉻酸酐是該類工業鉻污染之主要來源。

6. 銅管等金屬製品、金屬零件等，常用鉻酸酐清洗：

馬口鐵製造之機械零件也常用鉻酸酐處理，以增強其導電性及耐磨性。廢棄之鉻酸酐液也是鉻之主要污染源。

3.1.1.4 相關環保管理法令

美國食品暨藥物管理局（Food and Drug Administration, FDA）規定瓶裝水內鉻的濃度不可超過 0.1 mg/L 。美國職業安全及健康管理局（Occupational Safety and Health Administration, OSHA）規定於在一天八小時，一週四十小時的工作環境中，平均暴露不可超過的濃度，六價鉻為 0.005 mg/m^3 ，三價鉻為 0.5 mg/m^3 及鉻為 1 mg/m^3 。

根據美國環境保護署(U.S. EPA)的資料，三價鉻的每日容許攝取量(Tolerable Daily Intake, TDI)為 1.5 mg/kg/day ，每人每日攝入之三價鉻低於此量，此無受毒害之虞；換算下來，60 kg 重成人每日三價鉻可容許攝取量為 90 mg。六價鉻的每日容許攝取量(TDI)為 0.003 mg/kg/day ，經換算，60 kg 重成人每日六價鉻可容許攝取量為 0.18mg。

台灣勞工作業場所容許暴露標準規定，在工作場所中八小時鉻的日時量平均容許濃度(PEL-TWA)為 1 mg/m^3 ，六價鉻為 0.05 mg/m^3 ，三價鉻為 0.5 mg/m^3 。



3.1.2、世界鉻污染概況

近十年來，土壤和地下水中的鉻（Cr）污染一直是世界的環境問題。每年都會產生數百萬噸的廢棄鉻，大部分未經適當處理就排放到環境中。例如 2005 年中國生產了超過 600 萬噸的鉻廢物，其中只有 200 萬噸的鉻廢物得到了不同程度的處理。

在工業應用中含鉻溶液的不受控制或意外的釋放會滲入土壤和地下環境中，從而導致附近社區的地下水污染。製革廠產生的廢水和固體廢物經常進入地表水中，毒素在下游被帶走，並污染了沐浴、烹飪、游泳和灌溉所用的水。當 Cr（VI）大於 1 mg / L 時，單體種類會呈現水黃色。含有高含量 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的水呈橙色，在高濃度 Cr（III）時，這些離子使溶液呈綠色，如圖 3.2 所示。在南亞地區，尤其是印度和巴基斯坦，製革業的數量最多，而南美也有大量人口遭受鉻污染的風險。根據世界衛生組織（WHO）和印度標準局（BIS）飲用水準則，總鉻的最大允許限量為 0.05 mg / L。表 3.1 整理了一些地下水和土壤中 Cr 污染的案例。

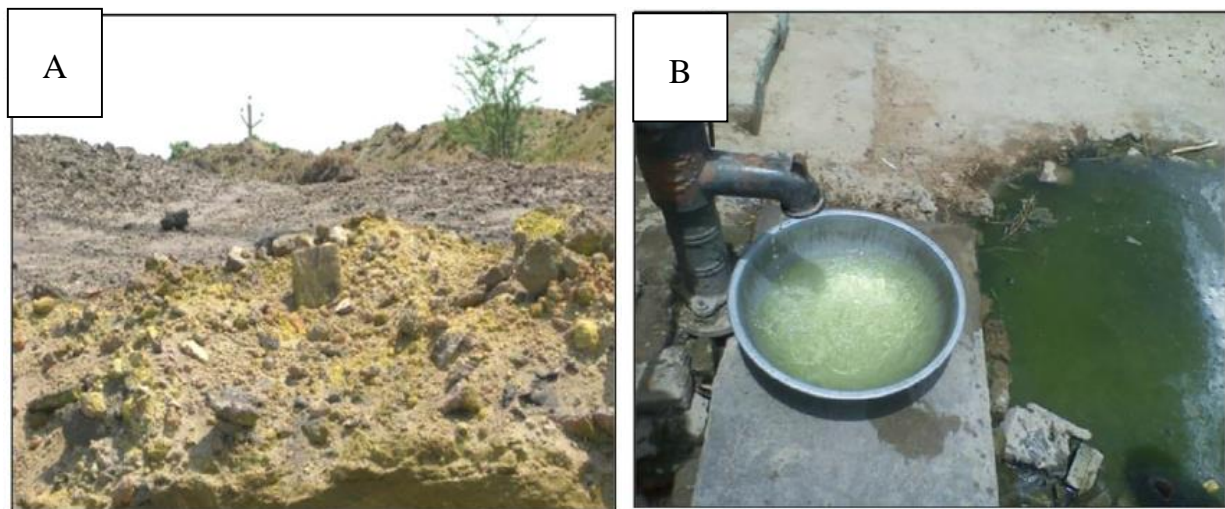


圖 3.2 （A）印度坎普爾邦土壤污染的鉻的特徵；（B）坎普爾的地下水污染鉻的特徵



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

表 3.1 鉻污染案例

序號	標題	地點	濃度
1	通過電化學添加 Fe (II) 去除受 Cr 污染的地下水中的 Cr (VI)	德克薩斯州埃克託縣 敖德薩	1. 86 ppm 2. 2.6 ppm
2	用合成黃鐵礦顆粒固定土壤和地下水中的六價鉻	中國黃土高原的山西省 榆次市。（最初不含鉻）	104.28 mg/kg
3	六價鉻[Cr (VI)]污染的地下水： 社區居民的健康調查和臨床檢查（印度坎普爾）	印度坎普爾	10 ppm
4	墨西哥利昂谷地地下水的天然鉻污染	墨西哥利昂山谷	0.015 ppm
5	中國東北地區中度污染農田土壤中鉛， 鎘和鉻（VI）的潛在遷移率研究	中國東北	179.22 ± 2.09 mg/kg 30.16 ± 2.85 mg/kg 29.68 ± 3.41 mg/kg



3.1.3、我國現有部份鉻污染控制廠址

環保署土壤及地下水污染整治基金管理會每年會進行全台灣污染控制與整治場址調查，目前鉻地下水污染監測標準第一類為 0.025 mg/L，第二類為 0.25 mg/L，污染物項目及管制值第一類為 0.050 mg/L，第二類為 0.50 mg/L，飲用水水質標準為 0.05mg/L，灌溉用水水質標準為總鉻 0.1 mg/L。在此標準下鉻污染之污染區域依廠址狀態分為地下水受污染限制使用地區及限制事項、控制場址與整治場址。目前我國現有鉻污染控制場址地如表 3.2 所示。.



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

表 3.2 台灣地區鉻污染控制場址

場址名稱	場址種類	場址面積 (m ²)	地下水 鉻污染物濃度(mg/L)
正佑股份有限公司	工廠	581.29	2.89
保勁工業有限公司	工廠	503.96	1.03
瑞昌彩藝 股份有限公司	工廠	2,350	1.32
擇億實業有限公司	工廠	368.19	1.82
原礪大有限公司	工廠	134.83	116
穎德硬鉻有限公司	工廠	320.35	104
三府實業有限公司	工廠	918	6.37
億碩實業有限公司 大園廠	工廠	1,304.46	0.883
學一企業 股份有限公司	工廠	2,263	1.28
貝民股份有限公司 香山廠	工廠	75,588	1.5
臺南市歸仁區沙崙 段 0331-0004 地號	非法棄置場址	2,885	1,590
臺南市歸仁區沙崙 段 0331-0000、 0331-0006 及 0331- 0010 地號土地	非法棄置場址	4,000	0.874

(資料來源：土壤及地下水污染整治基金管理會)



3.1.4、我國現有分部鉻污染整治污染廠址

控制場址經初步評估後，有危害國民健康及生活環境之虞時，所在地主管機關應報請中央主管機關審核後公告為土壤、地下水污染整治場址（以下簡稱整治場址），並於中央主管機關公告後七日內將整治場址列冊，送各該直轄市、縣（市）政府、鄉（鎮、市、區）公所及地政事務所提供閱覽，目前我國現有鉻污染整治場址如表 3.3 所示。

表 3.3 台灣鉻污染整治場址

場址名稱	場址種類	場址面積 (m ²)	地下水 鉻污染物濃度(mg/L)
煜林企業 股份有限公司	工廠	1,055	371
愛米斯機械工業 股份有限公司	工廠	2,941.5	8.76
泰興硬鉻 股份有限公司	工廠	468.8	257
永華機械工業股份 有限公司八德廠	工廠	39,017.77	0.822

(資料來源：土壤及地下水污染整治基金管理會)



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

3.2、土壤地下水鉻污染整治技術

土壤地下水之鉻污染整治首先必須證明含水層中的 Cr (VI) 數量不超過土壤還原該鉻的能力。因此，評估自然衰減潛能的重要第一步是確定土壤中 Cr (VI) 的質量。在確認土壤地下水之污染情形後，再依據污染場址特性與污染嚴重程度，選擇適當之整治技術進行處理。

3.2.1、鉻污染量之定量方法

3.2.1.1 Cr (VI) 的質量

鉻以溶液形式或與固相結合存在於地下。溶液中的 Cr (VI) 可以通過二苯卡巴肼 (DPC) 方法測定 (APHA, 1989)。含水樣品最常從監測井獲得。或者，通過離心或擠壓將水從土壤基質中分離出來。應測量這些水的 pH 值，以確定其是否在適當的範圍內 (5.5 至 12)，以確保 Cr (III) 濃度小於 1 M (0.05 mg / L)。

與土壤基質結合的 Cr (VI) 可能吸附到礦物表面 (特別是氧化鐵) 或沉澱為鉻酸鹽礦物。沒有精確的方法可確定這些 Cr (VI) 的各個部分。但是，已經使用順序萃取進行確認。最初的水萃取可以去除殘留的孔隙水，並溶解可溶性高的鉻礦物質，這些礦物質會出現在土壤中，或者可能由於樣品處理和存儲過程中的蒸發而沉澱出來。這種水萃取也去除了一些吸附的離子。

水萃取後，磷酸鹽萃取被用作土壤中“可交換”鉻酸鹽的量度。通過向土壤中添加磷酸鹽並平衡 24 小時來進行測試。然後從漿液中分離出水，並通過 DPC 方法測量 Cr (VI)。鉻酸鹽濃度的增加是“可交換”鉻酸鹽的量。Amacher 和 Baker (1982) 發現使用 0.01 M 磷酸二氫鉀 (KH_2PO_4) 可進行最佳萃取。James 和 Bartlett (1983b) 使用 0.005 M KH_2PO_4 和 0.05 M K_2HPO_4 的溶液製成 pH 值為 7.2。James 和 Bartlett (1983b) 指出，在 pH 7.2 下進行萃取是最佳的，因為與較低 pH 值相比，鉻酸鹽還原的可能性較小。但是，降低土壤漿液的 pH 值可能導致 BaCrO_4 從土壤中溶解。此外，如果土壤水的 pH 值最初較低，則將 pH 值提高到 7.2 會引起 BaCrO_4 沉澱，從而使結果的解釋變得複雜。當土壤水不能用 BaCrO_4 平衡時，James 和 Bartlett (1983b) 的磷酸鹽萃取方法主要測量土壤中 Cr (VI) 的吸附量。磷酸鹽通過直接競爭土壤中的吸附位點和間接 (在某些情況下) 通過增加 pH 值來去除鉻酸鹽。

BaCrO_4 可能是一種受污染含水層中 Cr (VI) 來源的鉻酸鹽礦相。雖然沒有直接測試過土壤中的 BaCrO_4 ，但是，當地下水與該相平衡並且 Ba^{2+} 的來源完全來自天然土壤中的粘土時，含水層中 BaCrO_4 的最大量等於土壤中乙酸銨可交換的 Ba^{2+} (Thomas, 1982)。例如，Palmer 和 Wittbrodt (1990) 發現，可交換的 Ba^{2+} 的量可用於估算從土



壤柱中沖洗 Cr (VI) 所需的孔體積數量。

3.2.1.2 地下的 Cr (III) 質量

如果進入土壤的所有鉻都是 Cr (VI)，則表示土壤中存在的 Cr (III) 將證明還原正在發生。土壤中 Cr (III) 的質量可以衡量已發生的還原量，儘管需要減少鉻酸鹽含量，但不足以證明自然衰減會充分保護環境。

土壤中 Cr (III) 的總量是溶液中的質量與固相結合的質量之和。溶液中的總鉻可以通過原子吸收分光光度法 (AAS) 或電感耦合等離子體光譜 (ICP) 確定。當總鉻在統計學上大於 Cr (VI) 時，可以通過差異性簡單地確定 Cr (III)。

表面上，已使用多種技術確定了與土壤基質相關的 Cr (III) 的含量。草酸銨 (0.1 M) 萃取可除去 Cr、Fe 和 Al 的無定形氫氧化物。Bartlett (1991) 提出，檸檬酸鉀、檸檬酸氫的萃取提供了 Cr (III) 的量度，低分子量有機分子可能會將其去除。通過向土壤樣品中添加 0.3 M 檸檬酸鈉和 0.1 M 碳酸氫鈉並加熱至 80°C 20 分鐘，進行檸檬酸二硫代碳酸氫鹽 (DCB) 萃取。然後加入一克二硫酸鈉，並將土壤漿液再攪拌 15 分鐘。DCB 萃取去除了 Cr、Fe 和 Al 羥基氧化物的晶體形式。二硫代酸鹽減少了土壤中的結晶鐵 (針鐵礦)，而鉻、鐵和鋁則被檸檬酸鹽結合。除了羥基氧化鉻 (III) 以外，DCB 方法還萃取了少量可溶的鉻 (VI) 礦物相，例如 BaCrO₄，從而使結果的解釋變得複雜。Bartlett (1991) 在 pH 值為 9.5 的土壤中每克土壤使用 40 毫升 0.7 M NaOCl 溶液 (未稀釋的洗衣漂白劑) 萃取鉻。將漿液在沸騰的水浴中放置 20 分鐘，然後分離液體，並通過 AAS 或 ICP 測定 Cr。此方法可用於確定土壤中的總鉻，因為它很容易氧化並去除其他方法無法去除的 Cr (III)。

3.2.2、鉻污染整治技術

隨著我國金屬鉻污染情況日漸嚴重，人們對金屬鉻污染土壤的修復技術研究不斷深入，傳統的物理法與化學法成本較高，處理效果不盡人意，很難大規模使用。因此，在不改變破壞土壤本身結構、保持土壤原有肥力的前提下，有效降低土壤中金屬鉻的含量將是未來鉻污染場地修復技術的重點研究方向。而針對金屬鉻污染地區的場地修復與治理，簡介常用治理方式如下：

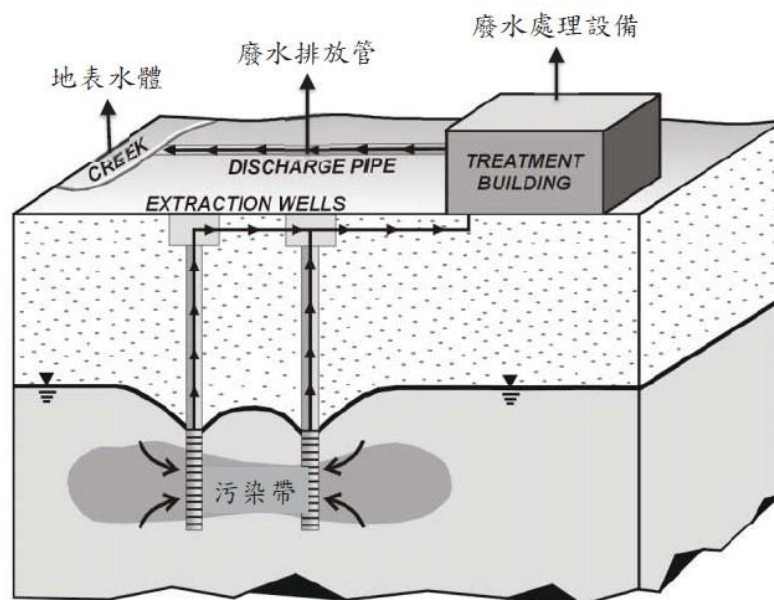


以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

3.2.2.1 台灣常見地下水鉻污染整治方法

1. 地下水抽出及處理法(Pump & Treat)

地下水抽出處理法是最使用的地下水整治技術之一，其技術示意圖如圖 3.3，該技術是一項針對飽和層地下水中溶解性污染物之整治方法，並兼具控治污染團之擴散，因此本法除可歸類為整治技術外，亦可歸類為圍堵（containment）技術，與水力隔絕方法類似。此法包括兩部分，即抽取井與地面處理設備。抽取井的設計視場址特性而定，而地面處理設備則視污染物特性而定，通常地下水一旦抽出後，其處理方法與廢水處理差異不大。此法整治期程一般都很長，且往往在停止抽水後會有濃度回升的現象，因此常有抽取一段時間後停止一段時間後再抽水之操作。



資料來源：USEPA, Pilot Project to Optimize Superfund-financed Pump-and-Treat Systems: Summary Report and Lessons Learned, Cover, EPA 542-R-02-008a, 2002.

圖 3.3 地下水抽出及處理法



2. 現地化學氧化法 (In-situ chemical oxidation, ISCO)

現地化學氧化法是指將氧化劑送入地下，以轉換目標污染物，並降低其質量、移動性及毒性的方法，其技術示意圖如圖 3.4。該方法可以單獨使用，並且可以與其他處理方法（如生物整治法）合併使用。此法最適用於高濃度地下水污染團區（ $>10\text{mg/L}$ ），若用於低污染團區（ $>1\text{mg/L}$ ）雖然可行，但須考慮成本問題。此法之反應速率有許多因素之影響，包括溫度、pH 值、污染物濃度、催化劑、副產物、背景水質即有機質等。而氧化劑與污染物之接觸則受某些因素主導，即注入方法與均質性，以及土壤中還原性物質的多寡。

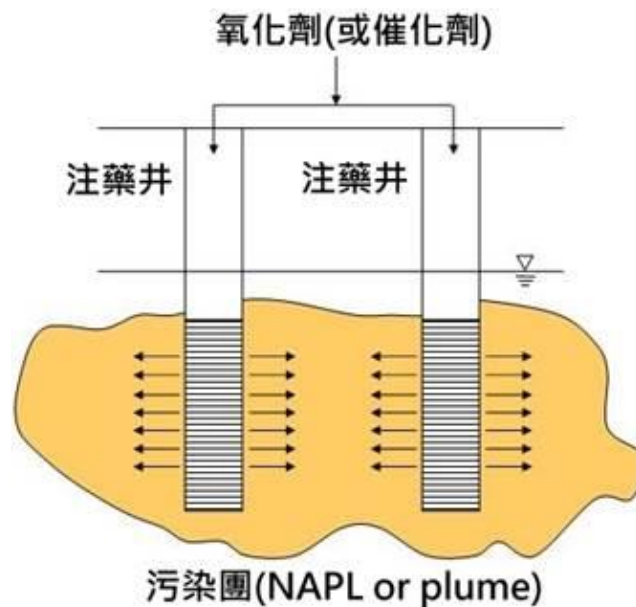


圖 3.4 現地化學氧化法

3. 現地淋洗法 (In-situ flushing)

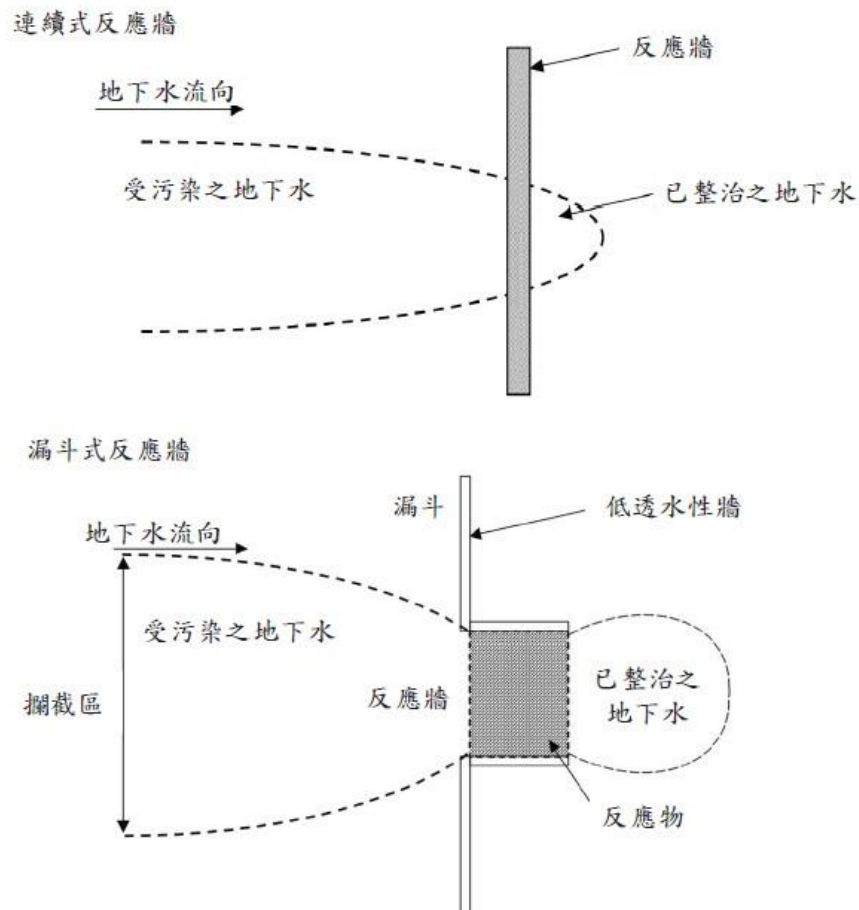
由於傳統抽出處理法 (Pump and Treat) 對於污染物去除須要很長的時間，因此侵入性更強的方法逐漸被引進到地下水處理。此法使用溶劑注入 (injection) 或入滲 (infiltration) 到受污染的土壤或地下水，並在下游抽取出地下水、沖洗液及污染物之混合物，然後在地面處理後再排放或再注入的一種方法。其應用原理與抽取處理法類似，但是改以適當之混合液體 取代水做為沖洗液，藉由沖洗液的注入可改變土壤及地下水與污染物之吸脫附特性、氧化還原狀態、介面張力、酸鹼狀態及分配、溶解、沉澱狀態等，達到增加污染物溶解度，造成污染物與溶液型成乳液或產生化學反應，促使原本吸附在土壤中或 以液體形式存在之污染物容易隨地下水移動，造成污染物之去除。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

4. 滲透性反應牆法（ Permeable Reactive Barrier, PRB ）

滲透性反應牆亦為一相關重要之改善工法，其概念為在發現污染源污染團之地下水流向下游位置的地表下，建構一道具有可滲透性的阻隔牆，類似一般土木建築工程施工時所挖掘設置的地下水阻水牆，惟其不同之處在於其具有可滲透性，因此不會完全阻斷地下水使其地下水流繞道，因而改變地下水流向以及流速，其技術示意圖如圖 3.5。通常於滲透性的阻牆內，必須填充會降解污染物的材料或物質，流經反應牆之地下水，經過所填充之反應物質後，污染物即被吸附、固定於阻牆內，或是經由化學性、生物性反應降解成無害物質，而處理過的地下水，則持續流往下游，但污染物濃度已降至不會危害人體健康之低風險濃度，因此達成整治成效。



資料來源：UK Environment Agency, Guidance on the use of permeable reactive barriers for remediating contaminated groundwater, 2002

圖 3.5 各種類型透水牆處理技術圖



3.2.2.2 台灣常見土壤鉻污染整治方法

1. 氧化還原法：

改變金屬鉻在土壤中的存在形式，將六價鉻經過化學反應，還原成三價鉻，降低金屬鉻的生物毒性和在土壤中的遷移能力，淡化它的生物可利用性。

2. 現地修復法：

將污染場地中的金屬鉻成分清除。目前鉻污染場地修復技術主要有固化穩定化技術、電動修復技術、生物修復技術、化學還原修復技術和淋洗修復技術。

(1) 固化與穩定技術

一般情況下，人們經常使用物理法或物理化學原理法，對金屬鉻污染場地進行治理，但是這一治理工程量較大，金屬鉻在污染場地中經常存在於土壤表層。固化穩定化技術對金屬鉻污染場地進行修復，主要分為固化、穩定兩方面，這種修復技術需要將物理和化學修復技術融合應用。其中固化修復指的是使用某種物質，將其與金屬鉻污染土壤相互混合，在物理作用影響下，混合物將金屬鉻污染物包裹，污染物呈現出大顆粒狀，從而降低了金屬鉻在土壤中的表面積，提高土壤對金屬鉻污染的抵抗能力，有效預防鉻污染風險出現。與固化不同的是，穩定化主要採用化學法，利用穩定劑將金屬鉻污染場地的土壤性質改變，加強土壤對金屬鉻的有效吸附，從而實現污染物的沉澱，最終降低金屬鉻的生物有效性。

當化學穩定劑和金屬鉻相遇後發生了氧化還原反應，毒性較高的金屬鉻被轉化為毒性較低的生物狀態，例如六價鉻經過氧化還原反應變成了三價鉻。人們將嘗試用石灰或者水泥作為金屬鉻污染修復的固化劑，將活性炭作為金屬鉻污染修復的穩定劑。不僅如此，還可以利用電導加熱的方法使受到金屬鉻污染的土壤實現玻璃化。某地冶煉廠改造生產中，經過檢測，該地的金屬鉻在地表土壤中存在大量的六價鉻，經過研究得知，該地產生金屬鉻污染的原因是電鍍廢水長期發生泄漏問題，污染因子是六價鉻，人們在土壤表層加入了 SD-I 重金屬穩定化藥劑。未投入穩定劑時，六價鉻含量為 1207mg/L，當投加濃度為 1% 的 SD-I 穩定劑後，六價鉻含量為 13.2mg/L。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

(2) 電動修復技術

針對工業生產遺留的金屬鉻污染場地修復問題，電動修復技術也是一種有效的鉻污染修復技術。在金屬鉻污染表層土壤兩端加入直流電場，在電滲現象影響下，金屬鉻就會被遷移到三價鉻陰極室或者六價鉻陽極室中。這樣做可以將鉻鹽溶液有效收集並處理，溶液得到淨化後，水可以回灌，最終溶解金屬鉻污染場地內的污染物，反覆循環，受到污染的土壤得到物理修復。有研究人員針對金屬鉻污染物中的三價鉻與六價鉻之間的轉化機理進行分析，針對傳統的電動修復技術加以改良，加強對污染物的酸鹼度進行控制，最後提高了金屬鉻的有效去除率。經過實驗研究，最終發現當污染物酸鹼度達到 6.0 和 10.0 的時候，表層土壤中金屬鉻污染物去除率為 25.3% 與 24%，這種酸鹼度情況下金屬鉻電動修復效果更佳。

(3) 生物修復技術

所謂金屬鉻的生物修復技術，具體需要通過植物與微生物的綜合治理，人們利用金屬鉻污染場地內的微生物，後者加入馴化後的微生物，在微生物進行還原反應之後，將六價鉻還原成三價鉻，最終有效修復金屬鉻污染土壤。

A. 微生物修復技術

對金屬鉻污染場地進行微生物修復時，人們需要使用當地的微生物或者馴化後的微生物，將其與金屬鉻污染物相結合，發生還原作用後降低表層土壤中的毒性。常見的微生物主要有杆狀菌和腸細菌。按照金屬鉻污染場地內污染物的不同作用機理，人們也要使用相應的微生物修復技術，例如生物還原沉澱、生物甲基化以及生物吸附。最常使用的污染物修復技術就是生物還原沉澱修復技術，微生物擁有還原酶催化的作用，與污染物相接觸後，其代謝物可以將六價鉻進行還原。有研究人員針對這一問題使用了淋溶實驗，針對金屬鉻污染土壤中的六價鉻進行微生物修復，隨後分別每千克添加了 4g 和 5g 的碳源與氮源。經過觀察發現微生物與污染物的反應效果較好，混合液中的六價鉻的濃度已經在降低，最終可以達到預期修復效果。

B. 植物修復技術

與微生物修復技術相比，植物修復技術屬於近幾年新興的污染場地修復技術。該技術主要利用了植物的修復原理，常見的有植物固定、根際降解與過濾、植物揮發與萃取。針對植物固定修復技術、植物揮發修復技術與植物萃取修復技術，它們是金屬鉻污染場地的主要三種修復類型。有研究人員特別研究了金屬鉻污染的超累積特性，發現李氏禾作為超累積金屬鉻的一種植



物品種，葉片上金屬鉻的累積量可以達到 1786.9mg/kg，這一品種累積量較高，可以針對金屬鉻植物修復技術的應用提供支持。

(4) 化學還原技術

與上文提到的相似，關於金屬鉻污染修復的化學還原技術，就是將六價鉻還原為三價鉻，這是因為三價鉻難以溶解，它可以降低金屬鉻在土壤環境內的遷移能力，人們在金屬鉻污染現場內添加還原劑，也可以使用可滲透氧化還原反應強實現污染物的化學還原。常見的還原劑有硫酸亞鐵，人們需要根據金屬鉻污染現場實況確定硫酸亞鐵的添加量。

(5) 淋洗修復技術

常見的淋洗修復技術主要有以下兩種：

A. 原位土壤淋洗修復技術

該技術適合用在金屬鉻污染帶處於不透水層上方的沙質土壤中，淋洗液在重力作用下滲入到污染土壤中並溶解土壤中鉻元素，通過安裝抽提井將洗脫液進行收集和處理。

B. 異位土壤淋洗修復技術

挖出鉻污染土壤，鉻污染土壤進行預處理後通過加入淋洗液混合攪拌，將存在於土壤中的鉻元素溶解到淋洗液中，使金屬鉻與土壤分離的目的，降低土壤中鉻元素的含量，從而達到鉻污染土壤修復的目的。

3.2.2.3 鉻污染處理技術案例

本計畫整理一些世界上應用鉻污染整治技術之案例如表 3.4，由文獻可知已有越來越多應用膜處理於鉻污染土壤地下水之研究案例。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

表 3.4 土壤地下水鉻污染整治技術案例

序號	標題	地點	來源	濃度	去除率
1	通過電化學添加 Fe (II) 去除受 Cr 污染的地下水中的 Cr (VI)	德克薩斯州 埃克託縣 敖德薩	機械和 鍍鉻車間	1. 86 ppm 2. 2.6 ppm	1. 99.97% 2. 99.6%
2	用合成黃鐵礦顆粒固定土壤和地下水中的六價鉻	中國黃土高原 山西省榆次市 (最初不含鉻)	鉻水溶液	104.28 mg/kg	在 pH 6 時 99%
3	直接接觸式膜蒸餾中去除六價鉻的計算和實驗研究	印度	人工 污水	0.2-2 ppm	未提及百分比， 僅提及通量
4	鐵金屬從模擬污染地下水中去除六價鉻	中國	人工 汙水	10-40 ppm	100%
5	聚苯胺塗層電紡吸附膜可有效去除水中的鉻	巴西	人工 汙水	10-600 ppm	95.30%
6	甲基三辛基氯化銨在新型多框架平板膜接觸器中去除鉻 (VI)	阿爾及利亞	人工 汙水	10-1000 ppm	95%
7	使用粒狀棗莖作為多孔吸附劑去除污水中的 Cr (VI) 氧陰離子	伊朗	人工 汙水	0.5、2 和 10 ppm	99.8%
8	負載的 ZnO 奈米顆粒在源自風信子的生物炭上增強從水溶液中去除 Cr(VI) 的能力	中國	人工 汙水		95%



3.2.2.4 發展中鉻污染處理技術

1. 薄膜界面探測系統 MIP

近年來因應各類型土壤、地下水污染場址調查及整治之需，遂蓬勃發展各類型多樣化之現地直接貫入(Direct Push；DP)快速調查技術，其中薄膜界面探測系統(Membrane Interface Probe；MIP)由於可即時掌握污染物濃度及分佈，相較於傳統採樣後送實驗室分析之方式，於同等或較低之成本條件下，具有高效率之優勢，因此近年於國內廣為引用。

(1) 系統組成

MIP 系統其主要組成為薄膜界面鑽頭、載流氣體管線、密閉室、加熱系統、半透膜，及末端所連接之分析儀器等(如圖 3.6)。此外，為於探測地下環境污染物濃度時，能同時評估土壤物理特性，目前亦有將土壤孔隙水導電度量測系統(Electrical Conductivity Measuring System；EC)整合在一起的特殊鑽頭。

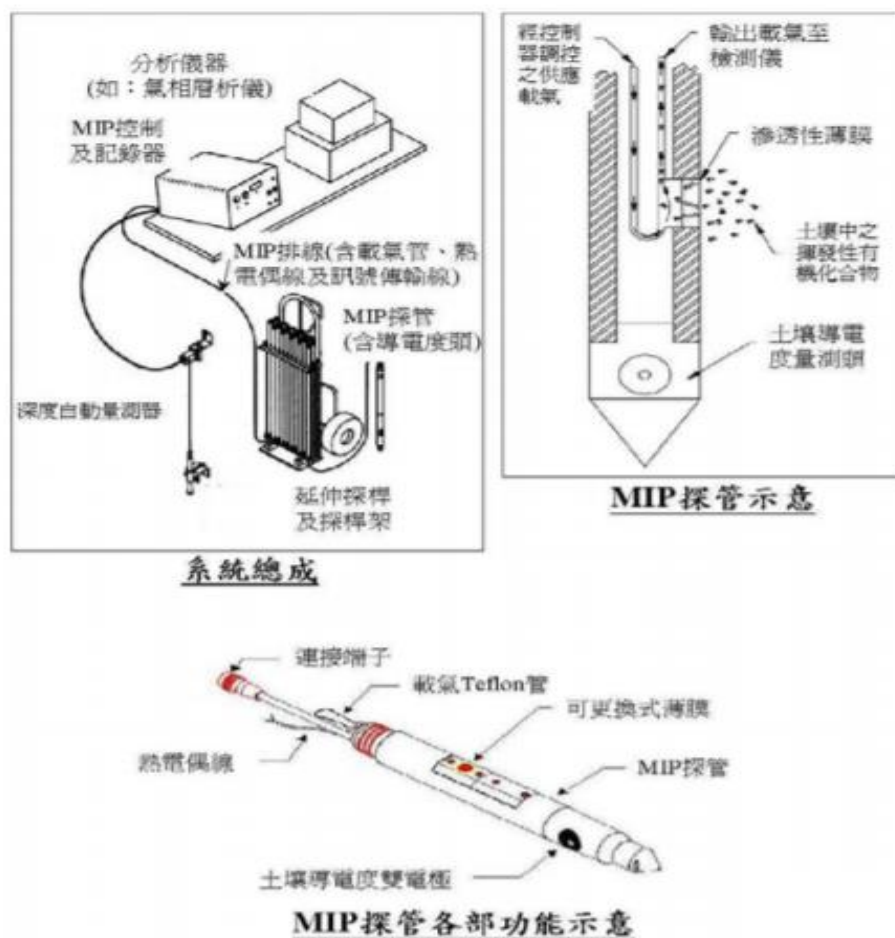


圖 3.6 MIP 系統組成說明示意圖



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

(2) 分析原理及應用

MIP 系統之分析原理主要係將嵌入不鏽鋼鑽頭表面之半透膜加熱至 100 至 120°C，此時土壤(或地下水)中的揮發性有機污染物經過半透膜進入密閉室，並由載流氣體將污染物帶至地表的偵知器進行分析定量。得以提供場址調查取得與深度對比的有機污染物相對濃度，最主要之特色為伴隨著直接貫入過程進行是連續性的紀錄及分析，故藉由適當的佈點規劃，可以清楚描繪出場址之三維污染濃度分布。

(3) MIP 系統操作步驟

MIP 系統之操作步驟如圖 3.7 所示，其執行重點包括：

- A. 貫入 MIP 鑽頭前，應確認鑽機腳架是否固定，以確保垂直貫入。
- B. 貫入 MIP 鑽頭前需先進行半透性薄膜之透氣性測試，並於加熱至 121°C 後方可貫入。
- C. 貫入施作過程中注意維持等速及等溫，貫入速度不宜過快，搭配 EC 者另應注意土壤孔隙導電度變化，如遇導電度突然升高現象應注意是否遭遇黏土層，避免貫穿造成污染擴散。
- D. 現場工程師必須依分析顯示污染物濃度調整 MIP 驅動軟體之顯示範圍。
- E. 透過所製作之檢量線，可將 MIP 所得電壓訊號轉換為污染物濃度。



圖 3.7 MIP 系統操作步驟



(4) MIP 系統之使用限制

承前所述，MIP 調查技術雖然具有快速掌握場址污染狀況之優點，所需成本亦低於傳統採樣檢測方式，且可廣泛應用於 LNAPL 及 DNAPL 污染場址，其使用上仍有諸多限制，列舉說明如下。

- A. MIP 調查技術適用於具有揮發性的污染物質的分析，對於非揮發性有機污染物或低揮發性有機污染物之鑑定作用可能較差。
- B. MIP 僅為快速初篩之調查工具，建議仍應透過適當之佈點規劃，搭配必要之傳統採樣分析方式，方能準確掌握污染物濃度。
- C. MIP 鑽頭用於存有浮油相的地下環境時，必須注意鑽頭貫入速度與數據的解讀，因為在鑽頭經過浮油層時，往往會有浮油附著於管壁甚至半透膜上，且加熱溫度會在進入地下水層時下降許多，導致附著之浮油持續擴散通過半透膜，形成「拖尾」的現象，因而造成誤判(高估)浮油厚度或地下水中污染物濃度分布的情形。
- D. 存有浮油場址亦常發現污染物殘留於載流管造成連續檢測時的交叉污染，欲於現場鑑別此現象是否發生，可在每一次量測之前，進行一次的系統空白量測。或延長 MIP 鑽頭於特定深度的停留時間，再以地面上的偵測器確認濃度達到平衡之後，再向下一個深度貫入，以避免資料誤判。此外載流管線的部分亦可考慮以 PEEK 聚合物取代鐵氟龍材質的管線。MIP 之貫入進尺方式建議以直壓方式進行，過度採鉋擊方式進行將影響鑽頭之使用壽命。

2. 開發加強式現地生物整治技術處理鉻污染地下水

傳統的整治技術以物理及化學方法為主。相較於物理與化學整治方法，生物整治法具有操作容易、高經濟效益以及環境友善等易受社會大眾接受的優點。因此，開發使用或結合生物整治的復育技術為經濟可行之方案，在應用上亦最具發展潛力。本計畫之研究目的為開發可應用於鉻污染之生物整治的微生物族群與建置適合於用於整治微生物之生存環境。具體目標(包括未來展望)為 (1)篩選本土鉻還原菌；(2)開發適合菌株還原鉻酸鹽之營養源，評估用於生物刺激法(biostimulation)之效率；(3)開發緩釋營養源之基質，用於生物刺激法整治評估；(4)厭氧產氫菌特性分析，評估用於生物強化法(bioaugmentation)之可行性；(5)開發創新固定化技術，固定單一菌種或混和菌種，用於生物強化法整治評估；(6)培養嗜酸菌，評估嗜酸菌還原金屬與析出金屬在重金屬污染整治之應用；(7)應用於實場鉻污染地下水整治評估之實驗室批次系統；(8)建立定量 PCR 技術，評估整治期間相關基因之消長與(9)使用次世代定序技術(Next Generation sequencing, NGS)，以宏基因體學(metagenomics) 概念監測整治期間微生物族群之變化與消長。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

3. 膜分離法處理含鉻廢水

膜分離法的優點是能量轉化率高，裝置簡單，操作容易，易控制、分離效率高。但投資大，運行費用高，薄膜的壽命短。主要用於回收附加值高的物質，如金等。電鍍工業漂洗水的回收是電滲析在廢液處理方面的主要應用，水和金屬離子可達到全部循環利用，整個過程可在高溫 and 更廣的 pH 值條件下運行，且回收液濃度可大大提高，缺點為僅能用於回收離子組分。液膜法處理含鉻廢水，離子載體為 TBP(磷酸三丁酯)，Span80 為膜穩定劑，工藝操作方便，設備簡單，原料價廉易得。也有選用非離子載體，如中性胺，常用 Alanmine336(三辛胺)，用 2%span80 作表面活性劑，選用六氯代 1，3 一丁二烯(19%)和聚丁二烯(74%)的混合物作溶劑進行萃取、反萃等步驟。



3.3、薄膜蒸餾技術

污染場址整治技術可依受污染土壤或地下水之取出與否、整治機制、處理程度差異及待整治之污染物濃度分類，受污染土壤或地下水之取出與否可分為現地方法及離地方法。依整治技術所使用之機制歸屬可分為物理化學方法、生物方法、熱處理方法等。

依其對污染物之處理程度差異又可以分成不移動化或阻絕技術、破壞性技術、分離濃縮技術、毒性/移動性降低技術等。依待整治之污染物濃度及強度則又可分為污染源整治技術、污染團中心區整治技術、以及污染團邊緣區整治技術等。其中在污染源區域整治方式，主要是應用物理、化學或熱方法加強回收或現地破壞之方法，包括油液回收、介面活性劑或共溶劑熱加強回收、蒸氣注入回收、熱加強回收及化學氧化法。

依據上述分類，薄膜蒸餾原理屬於物理化學方法，以其處理機制可分類至分離濃縮技術，可將欲處理污染物濃縮後進行分離，以完成整治受污染土壤地下水之目的。以下簡介薄膜蒸餾技術現有最新發展情形。

3.3.1、薄膜蒸餾概論

薄膜蒸餾 (Membrane Distillation, MD) 是一種藉由熱所驅動之分離程序，如圖 3.8 薄膜蒸餾原理示意圖所示，係藉由疏水性的微孔薄膜將具有不同溫度之流體區隔於兩側，由於兩側流體之溫度差異產生蒸氣壓差，此蒸氣壓差即為其驅動力，由於薄膜之疏水特性使水溶液不會穿透薄膜之孔道，該孔道僅允許氣體分子通過，薄膜本身提供兩端流體與膜材之間達成液汽平衡的支撐物。當蒸氣分子透過薄膜孔道擴散至冷側端，再藉由冷端流體或冷凝裝置冷卻加以收集成液體，以達到分離的目的。

3.3.1.1 膜蒸餾之種類

薄膜蒸餾技術主要依據其滲透端蒸氣之冷凝方式不同可分為四種類型，分別為直接接觸式薄膜蒸餾(DCMD)、空氣間隙式薄膜蒸餾(AGMD)、真空式薄膜蒸餾(VMD)、空氣掃掠式薄膜蒸餾(SGMD) (Jianhua Zhang et al., 2013)，以下將針對此四種技術進行簡述：

直接接觸式薄膜蒸餾(Direct contact membrane distillation, DCMD):此種薄膜蒸餾方式的設置最為簡單且容易操作，如圖 3.9(a)所示，利用薄膜兩側具有溫度差之流體與薄膜表面直接接觸，兩側之流體可以同向或非同向流動，利用薄膜兩側溶液溫度不同所產生的蒸汽壓差使高溫液體之水分子於進料端蒸發為水蒸氣，而蒸氣經過疏水膜膜孔通道而直接凝結於低溫溶液中，此模組之構造由於熱端與冷端皆與薄膜接觸，因此熱傳與質傳之阻力較小，故通量高於較其他型式之模組，但此類膜組也因此有較高之熱



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

傳導損失有造成熱效率低之缺點，一般應用於脫鹽、水溶液濃縮及氨氮廢水處理等。

氣隔式薄膜蒸餾(Air-gap membrane distillation, AGMD): 此種膜組運作方式之特點在於薄膜之冷端一側設置有一冷凝用熱交換面，使得薄膜與冷凝板之間具有一空氣間隙，如圖 3.9(b)所示，熱端進料溶液所產生的蒸汽分子於通過薄膜後尚需再擴散與通過此一空氣間隙，最後抵達冷凝板並於冷凝板表面凝結成液滴與收集，因為薄膜之冷端一側並無流體與薄膜直接接觸，因此薄膜熱傳之損失減少，也因為凝結之液體未與冷端冷凝液接觸依此可以直接收集，有利於後續之利用，由於此膜組因為冷端具有一空氣間隙致蒸氣分子擴散之質傳阻力增加，因此通量較 DCMD 低，應用範圍為非揮發性溶質之濃縮與純水之製造等，近年也有愈來愈多人研究滲透液間隙薄膜蒸餾(permeate-gap membrane distillation, PGMD)，其與 AGMD 不同的是空氣間隙完全充滿滲透液。

真空式薄膜蒸餾(Vacuum membrane distillation, VMD): VMD 與 AGMD 類似，系利用真空泵抽引滲透端，以獲得更大之蒸氣壓差並將透過薄膜之蒸氣分子帶走，另於系統外設置冷凝裝置用以冷凝與收集滲透端之蒸氣分子，如圖 3.9(c) 所示，此程序於操作過程中因為維持負壓狀態，維持較高之蒸氣壓差並降低蒸氣分子通過薄膜孔道之質傳阻力，故可達較高之通量，該方式適用於進料端之溶解氣體及有機揮發物移除。

空氣掃掠式薄膜蒸餾(Sweeping-gas membrane distillation, SGMD): 此程序與 DCMD 之主要差異為將 DCMD 之冷端流體改用空氣或惰性氣體取代，如圖將蒸氣 3.9(d)所示，當蒸氣分子通過薄膜後利用該流動之氣體帶離滲透端至系統外部，進行後續冷凝與收集之程序，由於滲透端之蒸氣分子是被氣體掃除帶走，因此其質傳阻力較 AGMD 少，通量較 AGMD 高，但須額外設置送氣與冷卻系統。

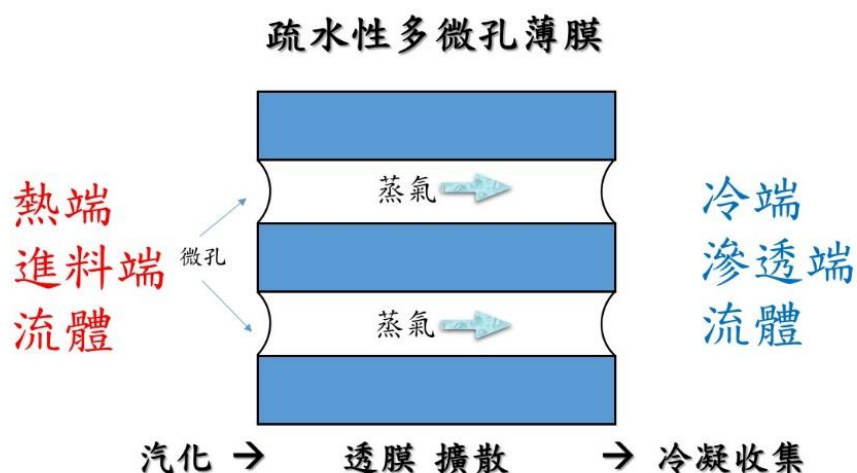


圖 3.8 薄膜蒸餾原理示意圖

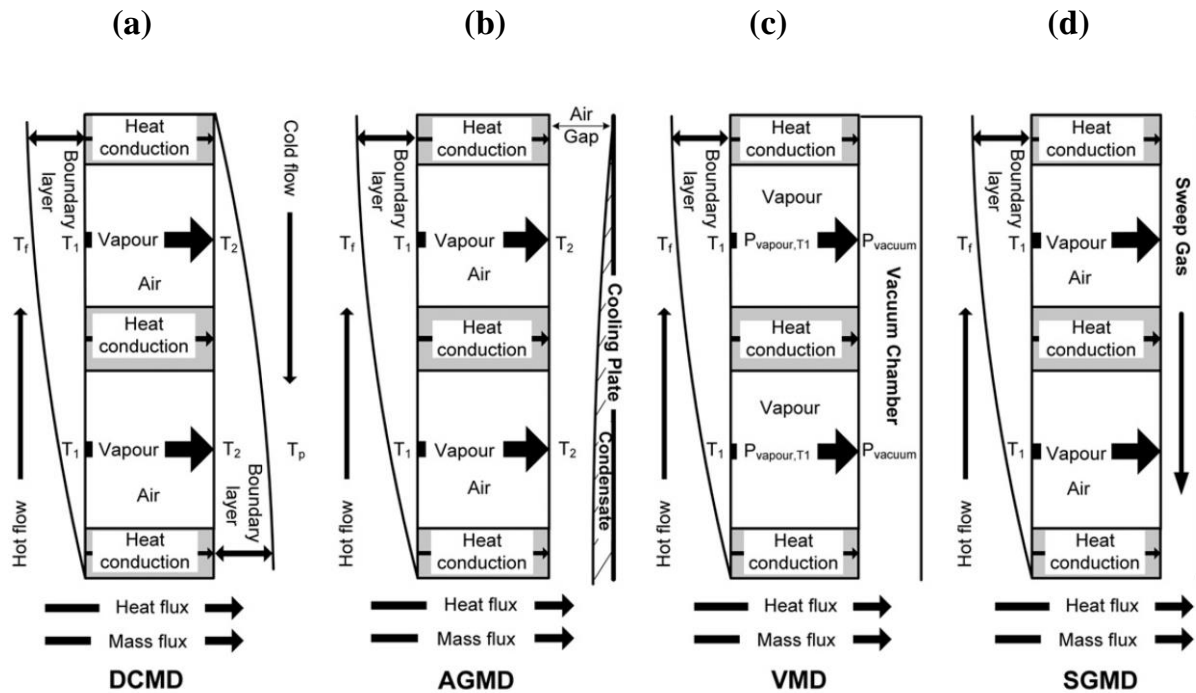


圖 3.9 薄膜蒸餾種類 (Jianhua Zhang et al., 2013)

3.3.2、薄膜蒸餾之優點

薄膜蒸餾技術原被當作蒸餾技術與逆滲透技術之替代方案，由於其是利用蒸氣壓差之熱驅動力以達到分離之效果，因此可以應用於由溶液（通常是水）中非揮發之溶解性物質之分離，非揮發性物質包含鹽，蛋白質，酸與礦物質等。另外也可以根據物質之揮發性之不同進行成份之分離，例如從水溶液中分離醇類，從水溶液中分離出氮氣等，因此薄膜蒸餾技術具有以下特性。

1. 低溫：

薄膜蒸餾無須達到溶劑之沸點，只要兩端流體有足夠之溫差即可產生氣液分離之驅動力，由於要求之操作溫度不高因此可盡量利用低階能源進行運作，例如工廠之廢熱之再利用、地熱及太陽能等。

2. 低壓：

因為薄膜蒸餾在相對低的溫度及常壓下即可操作，無需克服逆滲透之滲透壓所需之外加壓力，只需利用薄膜兩側蒸氣壓差即可驅動，也比較不受到進料溶液濃度之影響，因此可降低能源之使用。

3. 高阻擋率：

由於薄膜之疏水特性，只有之氣態分子可以通過薄膜通道，因此若應用於例



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

如海水淡化理論上可以得到高純度之純水。

4.設備費用低:

由於無需在高溫及高壓之條件下操作，無需傳統蒸餾所需之較大蒸餾與設備空間，薄膜蒸餾所需之蒸餾效能取決於薄膜操作面積，因此高操作面積之膜組設計可以縮小用地與設備之大小，且設備所需之材質與設計無需抵抗高溫與高壓所可能造成之損壞，因此設備費用較低。

3.3.3、影響薄膜蒸餾之因素

薄膜特性、流體特性及模組設計為影響薄膜蒸餾之主要因素，分述如下:

3.3.3.1 薄膜特性之影響

依照薄膜蒸餾系統之原理，MD 膜至少需具備一面疏水性膜，以防止該薄膜不被進料液濕潤且該膜需具有多微孔之構造以利蒸氣分子通過薄膜，此疏水特性與薄膜之材質有關，而多微孔之構造也影響薄膜之特性，因此薄膜特性可再歸納出以下特性與需求。

1. 膜材質之特性:

除了膜本身之材料需具備疏水之特性是 MD 膜基本要求之外，膜材質也需具備足夠之化學穩定性，例如不會溶解於進料液以及必須具備足夠之機械強度，另外也需具備低的熱傳導係數以儘量防止熱能因為膜基質之熱傳導所造成熱能的損失，為了符合這些特質，目前大部分的 MD 膜之材質是以聚合物材料所製作，這些聚合物材料之熱傳導係數一般介於 $0.1-0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，但也有人研究以陶瓷膜作為 MD 膜之材料以用於改善膜之穩定性，由於陶瓷膜具有較高之熱傳導係數而會有較高之熱損失，文獻指出陶瓷膜之熱傳導係數一般超過 $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 以上。目前以聚合物材料製造之 MD 膜主要有聚四氟乙烯 (PTFE)，聚偏二氟乙烯 (PVDF) 及聚丙烯 (PP) 等，利用其具有低的表面張力特性以防止膜材微孔被進料液貫穿潤濕，表 3.5 列出了常用聚合物膜材所具有密度、表面張力與熱傳係數等材質特性，其中玻璃轉化溫度 (Glass Transition Temperature, T_g) 可用於判斷高分子材料使用條件與特性之指標，當使用溫度低於玻璃轉化溫度時該高分子材料表現出其剛性具硬脆 (brittle) 之玻璃態 (glassy state) 特性，當使用溫度高於玻璃轉化溫度時則表現出其柔軟可繞曲的橡膠態 (Rubbery state) 特性。

2. 膜的抗潤濕特性:

膜的濕潤是指溶液進入了薄膜之孔道中或者是蒸氣於孔道中冷凝造成降低



薄膜蒸餾之狀況，K. Smolder 等人【1989】首先提出液體慣穿壓力(liquid entry pressure，LEP)，用來表達薄膜孔道被進料液貫穿之最低進料壓力，若 MD 膜之操作壓力超過此液體貫穿壓力時薄膜之孔洞將被進料液濕潤，進料液將會通過薄膜之孔道進入滲透端，破壞了所需之薄膜蒸餾的分離功能，造成薄膜阻擋率之降低，圖 3.10 表是薄膜蒸餾之氣液介面示意圖。

LEP_w(liquid entry pressure of water)被定義為疏水性膜材接觸進料水溶液時被純水貫穿之最低壓力。LEP 值之高低主要受到膜材本身之材質、膜孔大小與進料溶液組成所影響，LEPW 值可藉由 Laplace(Cantor) equation【Kevin W. Lawson, Douglas R. Lloyd,1997】計算出來，其方程式如下：

$$P_{liquid} - P_{vapor} = \Delta P_{interface} < \Delta P_{entry} = LEP = \frac{-2B\gamma_l \cos \theta}{r_{max}} \quad (1)$$

P_{liquid} ：進料液端壓力 (Pa)

P_{vapor} ：膜孔內蒸氣壓力 (Pa)

B ：膜孔結構幾何參數(當膜孔為圓柱型時 $B=1$ ， B 值一般介於 0~1)

γ_l ：液體之表面張力 (N/m)

θ ：膜與液體之接觸角

r_{max} ：最大膜孔半徑 (m)

無機鹽水溶液之表面張力大於純水（72mNm⁻¹），因此無機鹽水溶液潤濕膜孔的能力有限，但是當溶液含有有機溶質或界面活性劑時，會大幅降低溶液之表面張力 γ_l ，若界面活性劑的濃度變得足夠高，超過某個臨界值，則會發生膜的自發性潤濕現象【Garcia-Payo M.C. et al.,2000】，一般來說較小的孔徑，較大的接觸角和表面張力可增加 LEP 值。為避免膜孔潤濕導致產水品質下降，薄膜具備較高之 LEP_w 值對膜蒸餾系統是有利的。當進料液為純水、膜孔為圓柱形（ $B=1$ ），最大孔徑為 1 μ m、接觸角為 130°可計算出 LEP_w 的理論值為 185kPa 相當於 1.85bar。S Bonyadi 等人認為為避免薄膜孔徑被液體穿透，膜之最大孔徑不應超過 0.5 μ m，表 3.6 彙整了市售微濾膜的 LEP_w 值。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

表 3.5 常用 MD 膜聚合物材料之理化特性

聚合物材 質	密度 g/cm ³	表面張力 m N.m-1	熱傳導係 數 25°C W.m-1.K-1	熱傳導係數 75°C W.m-1.K-1	熔點 °C	玻璃轉化 溫度°C
PTFE	2.16	19.1	0.25	0.29	342	125°C
PVDF	1.78	30.3	0.17	0.21	177	-35°C
PP	0.94	30.0	0.11	0.20	165	-15°C

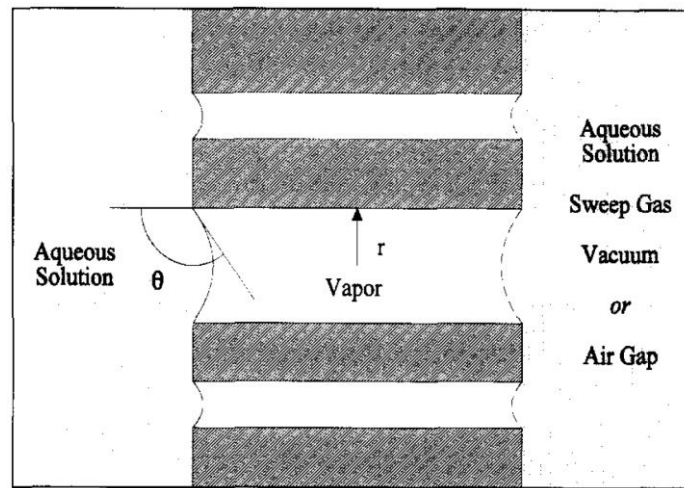


圖 3.10 薄膜蒸餾之氣液介面示意圖 (Lawson and Lloyd, 1997)

表 3.6 市售商業微濾膜用於 MD 之 LEPw 值 (Gábor Rácz et al., 2014)

Manufacturer	Membrane	Material	Membrane/module	$d_p, \mu\text{m}$	LEP _w , bar	Reference
Pall Gelman (Port Washington, NY, USA)	TF200	PTFE/PP ^a	Supported flat-sheet membrane	0.20	2.82/2.76±0.09	Membrane data sheet by Pall Gelman/ Measured value [19]
Pall Gelman (Port Washington, NY, USA)	TF450	PTFE/PP ^a	Supported flat-sheet membrane	0.45	1.38	Membrane data sheet by Pall Gelman
Pall Gelman (Port Washington, NY, USA)	TF1000	PTFE/PP ^a	Supported flat-sheet membrane	1.00	0.48	Membrane data sheet by Pall Gelman
Gore Inc. (Newark, USA)	Gore (PT20)	PTFE	Flat-sheet membrane	0.2	3.68±0.01	Measured value [20]
Gore Inc. (Newark, USA)	Gore (PT45)	PTFE	Flat-sheet membrane	0.45	2.88±0.01	Measured value [20]
Gore Inc. (Newark, USA)	Gore (PTS20)	PTFE/PP ^a	Supported flat-sheet membrane	0.2	4.63	Measured value [20]
Microdyn- Nadir GmbH (Wiesbaden, Germany)	MD020CP2N	PP	Hollow fiber module	0.2	1.40	Membrane data sheet by Microdyn-Nadir
Merck Millipore Inc. (Billerica, USA)	GVHP/Durapore	PVDF	Flat-sheet membrane	0.22	2.04/ 2.29±0.03	Membrane data sheet by Merck Millipore/ Measured value [20]
Merck Millipore Inc. (Billerica, USA)	HVHP/Durapore	PVDF	Flat-sheet membrane	0.45	1.05/ 1.10 ± 0.04	Membrane data sheet by Merck Millipore/ [20]
Merck Millipore Inc. (Billerica, USA)	FGLP	PTFE/PE ^a	Supported flat-sheet membrane	0.20	2.80	Membrane data sheet by Merck Millipore
Merck Millipore Inc. (Billerica, USA)	FHLP	PTFE/PE ^a	Supported flat-sheet membrane	0.50	1.24	Membrane data sheet by Merck Millipore

^aFlat sheet polytetrafluoroethylene, PTFE, membranes supported by polypropylene, PP, or polyethylene, PE



3. 膜孔徑大小與孔徑分佈：

目前最常應用之 MD 膜之平均膜孔直徑約 $0.2\mu\text{m}$ ，一般市售之 MD 膜之膜孔直徑範圍為 $0.05\sim 1\mu\text{m}$ ，膜孔之大小除了影響前述之膜的抗濕潤性外，一般而言眾多的研究指出較大的膜孔直徑可以提高質傳之通量，但是較大之膜孔直徑可能降低膜的鹽阻效果，Abdullah Alkhudhiri 等人【2016】使用市售之分別孔徑為 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.45\mu\text{m}$ 及 $1.0\mu\text{m}$ 之 PTFE MD 膜，於 AGMD 之條件下對不同氯化鈉濃度之鹽水進料液進行通量及鹽阻之測試結果如圖 3.11 所示，隨著鹽濃度之增加 TF1000(孔徑 $1.0\mu\text{m}$)的膜對鹽的阻擋率由原本在 100%左右降為 97%左右，較小孔徑的膜依然可以維持在 100%左右，另外在通量表現上較大孔徑的膜在各總含鹽濃度下皆大於較小孔徑的膜。

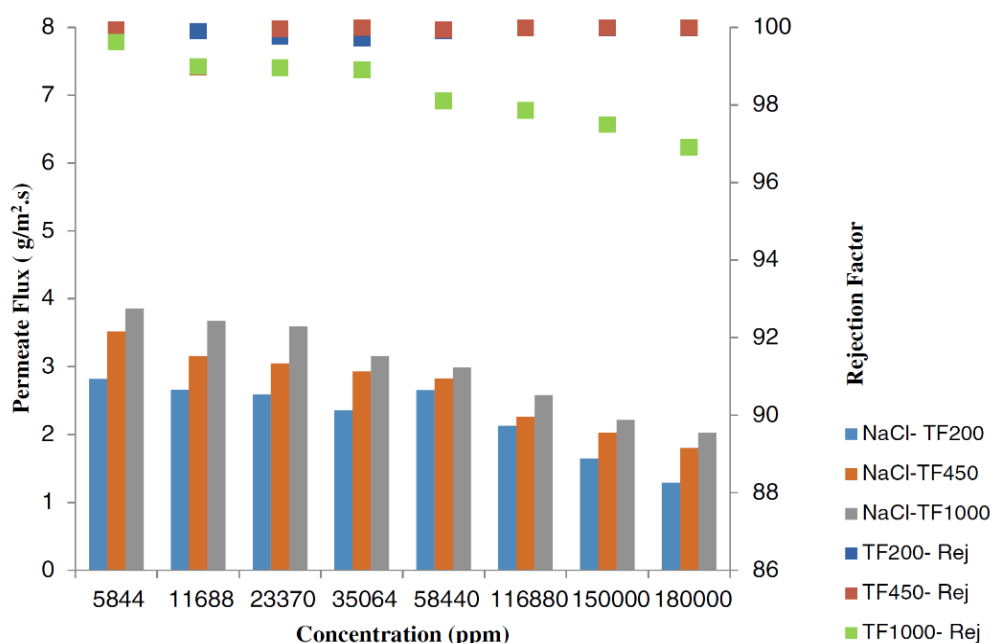


圖 3.11 不同膜孔徑之通量及鹽阻率 (Abdullah Alkhudhiri, Nidal Hilal, 2016)

一般而言針對薄膜膜孔之大小應是具有一分布範圍而非均一之膜孔尺寸，且被大部分學者接受的是較窄之膜孔分布會有較好之膜效率特性，然在探討薄膜孔徑分佈對通量之影響時可能因實驗之設計方法與實驗結果之誤差而忽略了孔徑分佈因素對薄膜特性之實際可能影響，Jason Woods 等人【2011】利用數學理論模式之方式探討膜孔分布對 MD 蒸氣分子之質傳通量與其各種操作模式進行全面的綜合分析，結果顯示若忽略薄膜孔徑分佈之因素將對滲透通量之模擬與計算造成誤差，結論顯示是否要考量薄膜孔徑分佈並且納入質傳通量之計算取決於薄膜膜孔分布之寬度而定，而當薄膜之平均孔徑為 $0.1\mu\text{m}$ 且孔徑的標準偏差為 1.2 時，VMD 之滲透通量誤差最大為 9%，DCMD 滲透通量誤差較小為 3.5%，AGMD 滲透通量誤差低於 1%，Jason Woods 等



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

人【2011】認為當膜孔分布之標準偏差達下列條件時，通量之誤差不會超過 5%，對於 DCMD 與 AGMD 而言，較大之幾何平均膜孔孔徑將減少滲透通量之誤差。

真空薄膜蒸餾 Vacuum MD : $\sigma_g < 1.07$ 全部膜孔直徑.

直接接觸薄膜蒸餾 Directcontact MD : $\sigma_g < 1.2$ $d_{p,mean} > 50 \text{ nm}$

空氣間隙式薄膜蒸餾 Air-gap MD : $\sigma_g < 1.45$ $d_{p,mean} > 50 \text{ nm}$

$d_{p,mean}$: 膜孔之幾何平均孔徑 (nm)

σ_g : 膜孔之幾何標準偏差

4. 薄膜厚度

關於薄膜厚度之影響，一般認為減少薄膜厚度可降低質傳阻力改善薄膜之滲透通量，然而較小之薄膜厚度可能同時因薄膜之熱傳造成熱量損失進而降低蒸氣分子之驅動力，因此有學者認為 MD 之應用上應該會存在一最適合之薄膜厚度，Eykens, L 等人【2016】彙整了相關 DCMD 文獻並經理論推算後提出以下結論，若進料液為純水，愈薄之薄膜厚度有愈高之通量表現，並且熱傳之能源效率不會受薄膜厚度之影響，但是若進料液為鹽水時由於較薄之薄膜厚度有較明顯之溫度極化現象，該溫度極化現象將造成薄膜兩側之溫度差降低，而在此低溫度差條件下時鹽度對驅動力之影響更為顯著並造成薄膜之通量降低。因此對於進料液為含有鹽分之溶液時愈高之鹽份需要較厚之薄膜厚度以減少此溫度極化所造成之影響，圖 3.12 為 Eykens 等人認為不同鹽度條件下最佳之膜厚以及膜厚與通量及能源效率之關係。

對 AGMD 操作模式而言，滲透通量之表現比較不受薄膜厚度之影響，主要之原因在於空氣間隙之寬度一般遠大於薄膜之厚度，在這種情況下質傳之阻力主要來自空氣間隙之距離，因此薄膜厚度之因素相對可以忽略【Xu, J.等人 2016】。

在 VMD 操作模式而言，滲透通量之表現受到膜厚度之影響，當膜厚增加時滲透通量會跟著降低【Lawson, K. W.等人 1996 及 Khayet, M.等人 2004】。Eykens 等人彙集相關文獻整理出 DCMD 操作模式下最佳膜厚與相關資料，如表 3.7 所示。

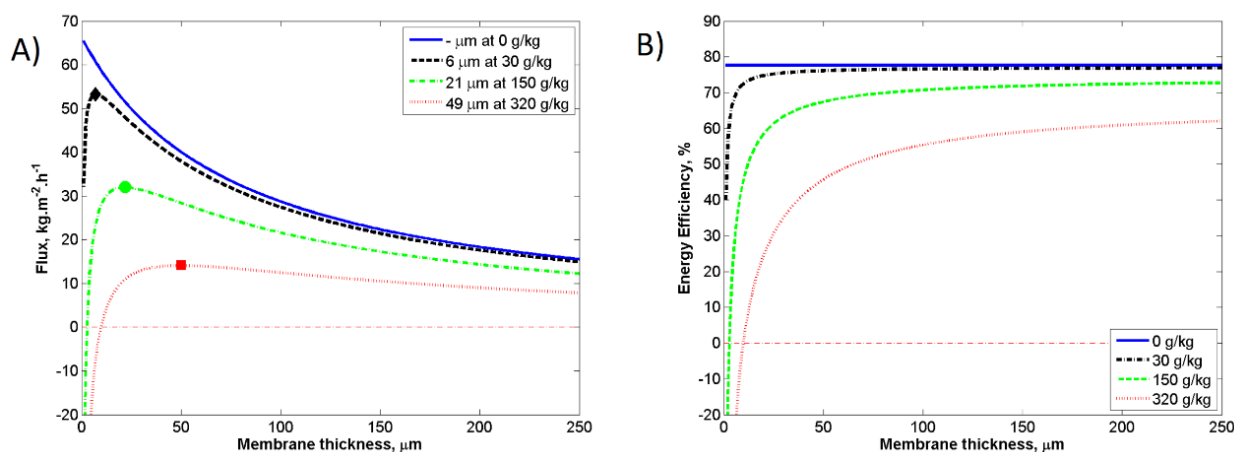


圖 3.12 DCMD 於不同膜厚之之通量及能源效率關係圖 (Eykens,L.等人 2016)

($T_f = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_p = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 0.13\text{ m/s}$. 薄膜材質 PP)

表 3.7 DCMD 操作模式下不同條件下最佳膜厚參考表【Eykens,L.等人 2016】

Optimal thickness	Depending on	[NaCl]	Conditions
30 - 60 μm		Conditions not specified	
10 - 60 μm	[NaCl]	0-20 wt. %	$T_f = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_p = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v = 0.35\text{ m/s}$ $h^* = 10\,000\text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
10 - 20 μm	Heat transfer in channels, T_f , membrane permeability	0-9 wt. %	$T_f = 45\text{--}65\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_p = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v = \text{not specified}$ $h = 2\,000\text{--}4\,500\text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
5 - 700 μm	[NaCl], ΔT , v , membrane structure	0-23 wt. %	$T_f = 55\text{--}63\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_p = 42\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v = 0.04\text{--}0.25\text{ m/s}$ $h = 4\,000\text{--}10\,000\text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
23 - 50 μm	[NaCl]	0-13 wt. %	$T_f = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_p = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v = 0.08\text{ m/s}$ $h = 3\,000\text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
5 - 8 μm		1 wt. %	$T_f = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_p = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v = \text{not specified}$ $h = 200\text{--}1\,200\text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$

* h is the heat transfer coefficient of the feed channel

5. 薄膜孔隙度 Porosity

一般市售薄膜之孔隙度介於 35%~85% 薄膜，近年發展出電紡絲 (electrospinning) 技術可將孔細度提升至 90%，而孔隙度被認為是影響薄膜蒸餾特



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

性之最重要參數，具有愈高的孔隙度的薄膜有愈高之質傳截面積，有助於提高質傳通量，另外由於薄膜高分子材料之熱傳導係數一般介於 $0.1-0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，而空氣與水蒸汽之熱傳導係數相對低許多，如表 3.8 所示，因此高孔隙度表示薄膜具有更多空氣與水蒸氣可有效降低薄膜之熱傳損失，能源效率表現更好。

關於薄膜孔隙度之量測方法有水銀孔隙率測量法，毛細管流動孔隙度測量法，圖像分析法等，S. S. Sreedhara 等人【2013】提出了氦氣密度儀孔隙率檢測法 (Helium Pycnometer)，該檢測方法之理論依據為利用氣體定律，是利用已知且固定容積之設備，藉由量測有及沒有放入已知總體積 (膜厚 \times 膜寬度 \times 膜長度, V_t) 之薄膜樣品，利用壓力之改變可以求得準確的膜材基質本身所佔容積 (V_{matrix})，薄膜孔隙度 (ε) 之計算如下式：

$$\text{薄膜孔隙度之定義為} \quad \varepsilon = 1 - \frac{V_{matrix}}{V_t} \quad (2)$$

6. 薄膜彎曲度 Tortuosity

由於薄膜彎曲度之實際值不易量測，因此探討薄膜彎曲度對薄膜蒸餾特性之影響的文獻較少，概念上薄膜之彎曲度愈高則可能因阻力因素使得滲透通量降低，薄膜之彎曲度 (τ) 可做為預測薄膜滲透通量之校正因子，常用之估計方法有以下兩種。

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon} \quad (3)$$

$$\tau = \frac{(2-\varepsilon)^2}{\varepsilon} \quad (4)$$

7. 薄膜之熱傳導係數 Thermal Conductivity, k_m

由於薄膜為具有多微孔之結構，薄膜之熱傳係數除了與溫度有關外與薄膜之孔隙度也有關，孔隙度愈高則薄膜之熱傳係數愈低，文獻指出市售之 MD 多微孔膜之熱傳係數介於 $0.04 \sim 0.07 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，被大家所接受之概念是多微孔性薄膜之熱傳導係數愈高將對滲透通量與能源效率之表現有不利之影響。

薄膜之熱傳係數可藉由實驗檢測也可利用數學模型估計，常用之估計熱傳係數之數學模式有以下幾種，其中 Isostrain 較常使用。Hitsov, I. 等人【2016】等人則認為多微孔薄膜之熱傳係數檢測困難且如何選用適當之數學模型用也尚不明確，因此在開發 MD 模型時將熱傳係數當作一個校正參數即可。

數學模型

方程式



$$\text{Isostrain} \quad k_m = \phi \cdot k_s + \varepsilon \cdot k_g \quad (\text{其中 } \phi = 1 - \varepsilon) \quad (5)$$

$$\text{Isostress} \quad k_m = \left(\frac{\phi}{k_s} + \frac{\varepsilon}{k_g} \right)^{-1} \quad (6)$$

$$\text{Maxwell} \quad k_m = \frac{k_g (1 + 2\beta\phi)}{(1 - \beta\phi)} \quad (\text{其中 } \beta = \frac{k_s - k_g}{k_s + 2k_g}) \quad (7)$$

ε 薄膜孔隙度

k_s 膜材之熱傳係數

k_g 空氣之熱傳係數

8. 薄膜之支撐層特性

薄膜因應不同之進料液應有一最適之薄膜厚度，整體而言薄膜愈薄則通量愈高，然而愈薄則薄膜之機械應力的穩定性相對降低，造成薄膜缺陷之風險也跟著提高，Dow, N 等人【2008】於測試 MD 處理含鹵廢水時使用未具支撐層支平板膜測試時，薄膜於實驗過程中變形，目前為了改善薄膜機械強度之方法有製作一不織物或交織物做為 MD 膜之支撐層，將具有疏水性多孔層稱為活性層，一般用於做為支撐層之材料有具疏水性之 PP、PE 等，也因其價格相對便宜可降低 MD 膜之製作成本，一般此種具疏水性之 PP 材料所製作之支撐層由於孔徑遠大於 $1\mu\text{m}$ ，因此其 LEPw 值相對低，一般認為在薄膜之操作過程中會將此疏水性之支撐層濕潤，另外也有人利用共擠出紡絲工藝 co-extrusion spinning process 製作疏水親水複合膜用該親水性層來做為支撐層，不管支撐層是由疏水或親水性層所構成，其目的主要除了要增加膜之機械強度之外，依照薄膜蒸餾之原理此支撐層必須盡量減少質傳之阻力以維持通量，Zhang, J. 等人【2010】認為支撐層之開放性以及幾何結構對薄膜之滲透通量的影響很重要，其重要性甚至不亞於薄膜之孔隙度與膜孔等因素，如圖 3.13 不同型式支撐層與活性層掃描式電子字顯微照片【Zhang, J. et al. 2010】。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

表 3.8 空氣與水蒸汽之熱傳係數

物質	熱傳導係數 25°C W.m-1.K-1	熱傳導係數 75°C W.m-1.K-1
空氣	0.026	0.030
水蒸氣	0.020	0.022

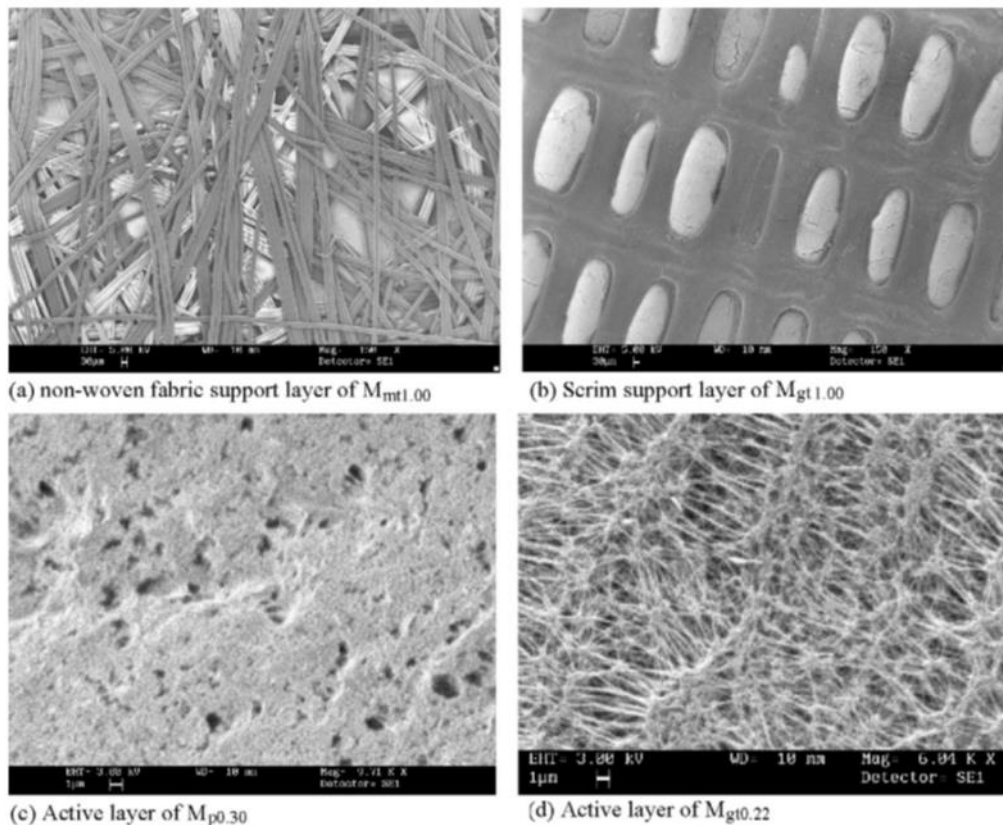


圖 3.13 不同型式支撐層與活性層掃描式電子字顯微照片【Zhang, J. et al. 2010】

9. 膜組之型式

薄膜之應用為因應不同需求而衍生出不同之薄膜型態與組裝方式，可區分如圖 3.14 之架構，一般膜組可分為板框式平板膜、捲式膜、中空纖維膜及管式膜，分述如下：

板框式平板膜(Plate and frame):平板膜組將薄膜與間隔層利用平板板框方式組裝，因為易於觀察、清潔與更換常用於實驗室規模之研究使用，本實驗亦使用平板膜進行研究，由於薄膜需利用平板板框進行支撐，因此單位容積所能容納之薄膜面積較低，平板膜主要應於海水淡化及水處理單元。

捲式膜(Spiral wound membrane):捲式膜系將平板膜與間隔層捲繞並透過中心滲透端收集管收集，進料端以掃流之方式進入間隔層流過薄膜表面，滲透端則



通過薄膜進入冷端間隔層流入中心滲透端收集管，捲式膜由於具有高之填充密度因此單位容積所能容納薄膜面積較高。

中空纖維式膜(Hollow fibre): 中空纖維式膜是將可能高達數千數量之中空纖維管膜封存與固定於管柱之中，若進料端走中空纖維管內側而滲透端利用中空纖維管外側收集則可稱為(inside-outside)，反之則稱為(outside-inside)，中空纖維式膜是膜組充填密度最高，單位容積具有最高之薄膜面積，但相對的也具有較高之結垢問題及不易清理與維護之問題。

管式膜(Tubular membrane): 管式膜是將管狀之薄膜裝設區分進料液與滲透端之圓柱型管柱腔室中，在實廠應用上管式膜具有易於清潔與較低之結垢趨勢之優點，但也有充填密度較低與較高之運作成本。

3.3.3.2 流體特性之影響

影響薄膜蒸餾除了薄膜本身之因素外，熱進流端溶液之特性亦是影響薄膜蒸餾之因素，此特性包含進料液之溫度、進料液的組成、濃度及其流率等流體狀況，薄膜蒸餾利用熱進流端溶液與冷滲透端溶液之溫度差所構成之蒸氣壓差來進行質量之傳遞，當流體進入熱端通道時熱端流體之流體動力特性之表現受到了幾個因素影響，例如流速高低、是否有幫助流體於通道內進行擾動之間隔層與間隔層之型式、膜組型式以及流體本身特性等。若流體於通道內混合不良以層流之型態流動，將產生不利於薄膜蒸餾之功能之溫度極化與濃度極化現象，圖 3.15 為氣隔式薄膜蒸餾極化現象示意。

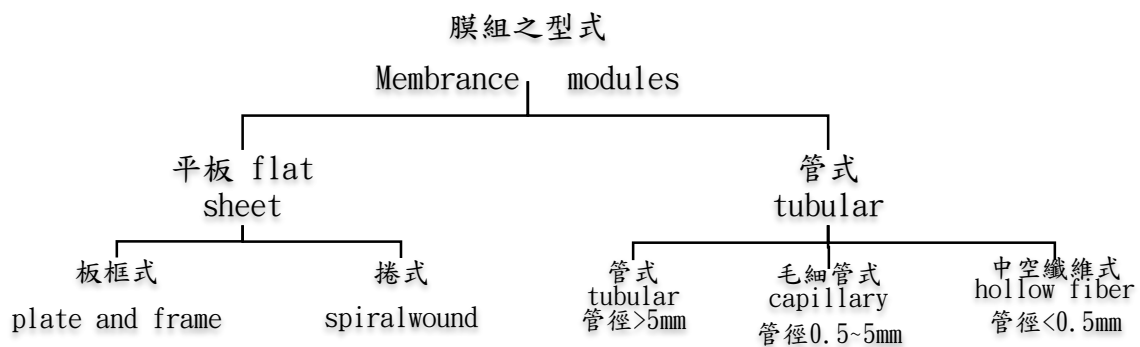


圖 3.14 膜組之型態與架構



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

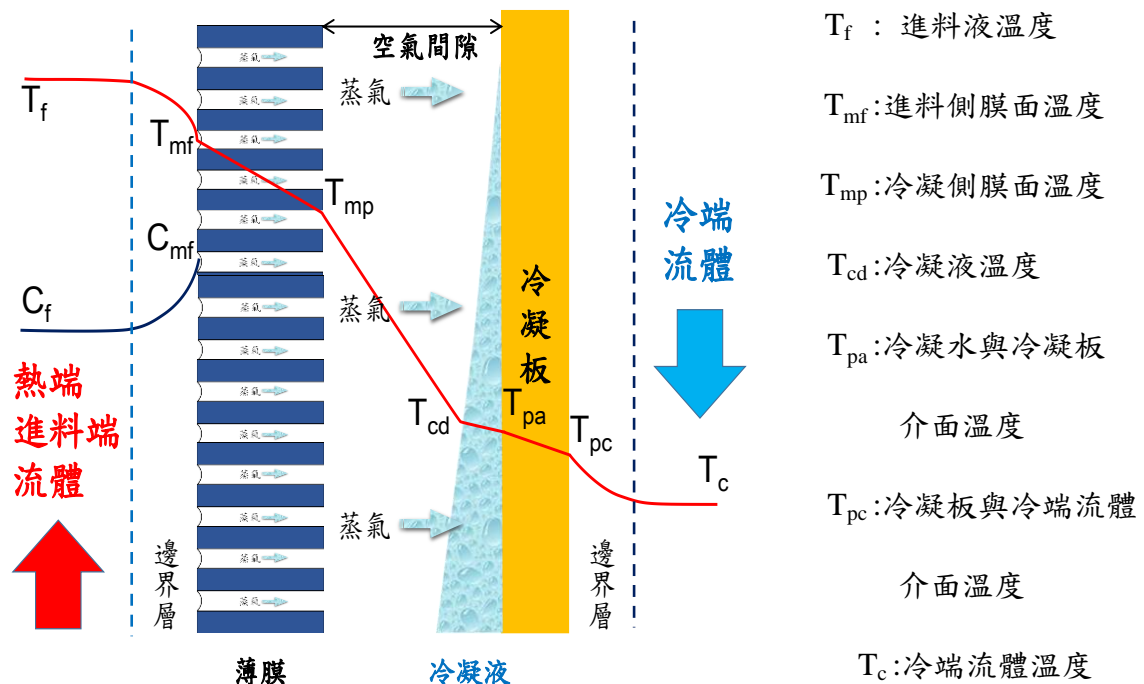


圖 3.15 氣隔式薄膜蒸餾極化現象示意圖

1. 溫度極化(temperature polarization)

在 MD 的運作過程中，熱進料端之熱量透過薄膜傳遞至冷端之過程中由於熱進料端溶液於通道之實際混合情形與理想中之完全混合流體是有差異的，而熱傳過程中於接近薄膜孔洞處因為液體之蒸發，潛熱以水蒸氣之型式傳遞至冷端而冷凝於冷凝板上，熱端之溶液所具有之熱量也會因為薄膜基材之熱傳導傳至冷端或散失，因此如圖 3.8 所示於膜兩側形成阻力邊界層與溫度梯度產生，造成進料端薄膜表面之溫度 T_{mf} 低於熱進料端溶液之平均溫度 T_f ，同樣的在冷端產生之冷凝液因為水蒸汽釋放潛熱因此冷凝液之溫度 T_{cd} 高於冷端流體之溫度 T_c ，因此造成薄膜兩側實際有效之溫度差 ($T_{mf} - T_{cd}$) 低於熱進流端流體之溫度與冷端流體之溫度差 ($T_f - T_c$)，造成薄膜蒸餾之實際有效之蒸氣壓差下降也就是驅動力降低，此現象稱為 MD 之溫度極化，並且利用溫度極化係數(temperature polarization coefficient，TPC)來表示。

$$TPC = \frac{T_{mf} - T_{cd}}{T_f - T_c}$$

一般而言在此邊界層所造成之熱傳阻力被視為熱傳效率之限制因子，TPC 溫度極化係數可用於量化此邊界層之熱傳阻力佔整體熱傳阻力之大小【Khayet, M. 2011】。



2. 濃度極化 (Concentration Polarization)

如同溫度極化現象，在 MD 運作過程中由於熱進流端溶液於接近薄膜表面時因液體之蒸發造成膜面周邊之熱進流端中非揮發性溶質例如鹽類等濃度提高，隨著液體之持續蒸發使得熱進料端膜面之鹽類等濃度持續提高，造成膜面之高濃度溶質擴散回熱進料端溶液中之現象稱為濃度極化，並以濃度極化係數 (Concentration Polarization Coefficient, CPC) 來表達濃度極化之程度。

$$CPC = \frac{C_{mf}}{C_f} \quad (9)$$

式中

C_{mf} 進料側膜面溶質濃度

C_f 進料液溶質濃度

3. 熱進料端流體溫度、濃度對滲透通量之影響

由於 MD 之質傳之驅動力為膜兩端之溫度差產生之蒸氣壓差所驅動，因此可知於固定冷端溫度之情況下，進料液之溫度愈高則滲透通量愈大，進料液之溫度與其蒸氣壓可由安東尼方程式 (Antoine equation) 進行說明，需注意的是安東尼方程是用於估算純物質飽和蒸氣壓之經驗方程式，因此若進料液為水且含有鹽分物質則需考量水活度之因素。依照安東尼方程式純水之飽和蒸氣壓 (P^0 單位 Pa) 與溫度 (T 單位 K) 之關係【Kevin W. 等人 1997 及 Khayet, M. 等人 2011 及 A. Khalifa 等人 2015】如下式：

$$P^0 = \exp \left(23.1964 - \frac{3816.44}{T - 46.14} \right) \quad (10)$$

式中

P^0 純水於溫度 T 時之飽和蒸氣壓 (Pa)

T 純水之溫度 (K)

當進料液之水溶液中若含有微量之鹽分等非揮發性物質時，水溶液之飽和蒸氣壓需依照勞特定律 (Raoult's law) 計算：

$$P = P^0 (1 - x) \quad (11)$$



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

式中 x 為水溶液中溶質之莫耳分率(需注意的是若溶質可解離時應再乘以其解離數)，若溶質濃度高時則需再以水之活性係數 α 進行修正如下：

$$P = P^0 (1 - x) \alpha \quad (12)$$

若溶質為氯化鈉時則水之活性係數(α) 與溶質莫耳分率(x)之關係以下式表示：

$$\alpha = 1 - 0.5x - 10x^2 \quad (13)$$

4. 流速對滲透通量之影響

由於溫度極化及濃度極化之效應會降低薄膜之滲透通量，因此若能提高進料端與滲透端之流速理論上應可降低邊界層之影響，A. Khalifa 等人【2015】詳細測試了不同熱進流端流速與滲透端冷卻液流速對 AGMD 之滲透通量之影響，結果如圖 3.15 所示。圖 3.16a 表示進料溫度對於不同進料流量對滲透通量的影響。可以看出滲透通量隨進料流量之增加而增加。認為增加熱端進料流量將提高進料流動通道的紊流水準，因此增加了進料邊界層中的熱傳係數並降低了溫度極化和濃度極化之影響。該研究中當進料量由 1L/min 提升至 5L/min 時，滲透通量在進料液溫度為 80°C 的滲透通量增加 32%(71.1 kg/m².hr)。該實驗是於 AGMD 條件下進料端溶液為含有 75mg/L 溶解固體物之純水，冷端冷卻水溫為 20°C，冷卻水流量為 3L/min，空氣間隙寬度為 3mm 使用孔徑為 0.45 μ m 之 PTFE 薄膜。

圖 3.16b 描述改變冷端冷卻液流速對進料液溫度之影響，可以發現增加冷卻水流量時滲透通量的改變不明顯，該研究中當冷端冷卻水流量由 1L/min 提升至 3.5L/min 時滲透通量在進料液溫度為 80°C 的滲透通量只增加 4%，另外增加冷卻水流量將導致冷卻表面的冷卻水之熱傳係數增加，因此冷卻水之流量只需維持適當之較低流速即可。

由於提高進料端與滲透端之流速可降低邊界層之影響，因此若以最低流速為 2L/min 條件下，先試算水於熱端進料液渠道與冷端冷卻水渠道之否達紊流之狀態。經查廠商提供之實驗模組資料，熱端進料液之渠道截面積為 207.0mm²，冷端冷卻水之渠道截面積為 84.3mm²，特徵尺寸以分別以熱端渠道高度 4.3mm 及冷端渠道高度 3mm 計算，在熱端進料為 2L/min 之條件下可以求得平均流速為 1.61m/sec，代入下式計算熱端進料液於渠道中之雷諾數(熱端進料液與冷端冷卻水皆以水進行計算)如下：

$$Re = \frac{V D}{10^{-6}} = \frac{1.61 \times 4.3 \times 10^{-3}}{10^{-6}} = 6923 > 4000 \quad (14)$$



熱端渠道屬於紊流狀態。式中

V 平均流速為 (m/sec)

D 特徵尺寸 (m)

另外冷端冷卻水於渠道中之雷諾數也可求得為 11862 >4000 也屬紊流狀態。

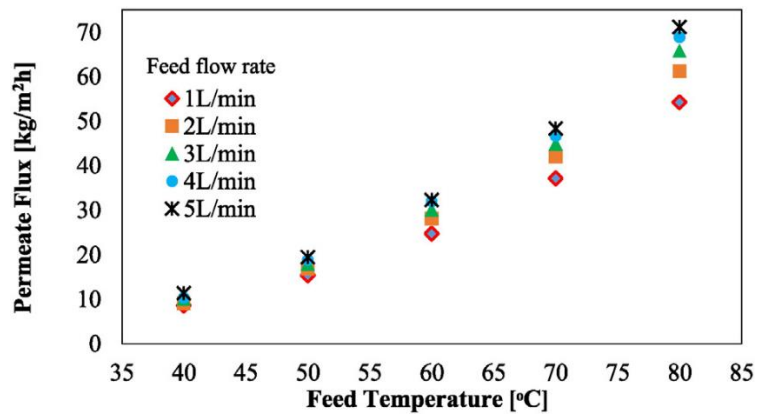
5. AGMD 空氣間隙寬度之影響

在薄膜蒸餾種類中 AGMD 之空氣間隙寬度亦是影響滲透通量之因素之一，主要之原因為空氣間隙之寬度遠大於薄膜之厚度，因此此間隙將造成質傳之阻力，在 A. Khalifa 等人【2015】測試了不同間隙寬度對通量之影響，其結果如圖 3.17 所示，於進料溫度於 40°C 時將空氣間隙由 7mm 降為 4mm 時滲透通量提升 131%，於 80°C 時提升 100%，顯示較小之空氣間隙可減少蒸氣擴散路徑長度以降低質傳阻力提升驅動力以達較高之滲透通量。

a. 改變熱端進料液流速



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



b. 改變冷端冷卻液流速

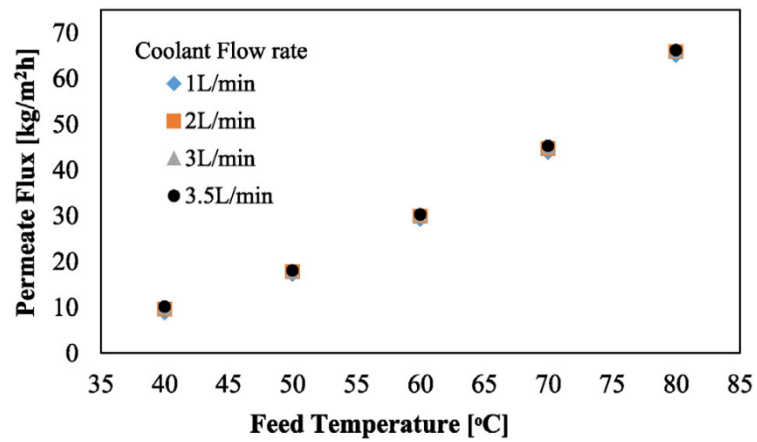


圖 3.16 流速對氣隔式薄膜蒸餾之影響 【A. Khalifa 等人 2015】

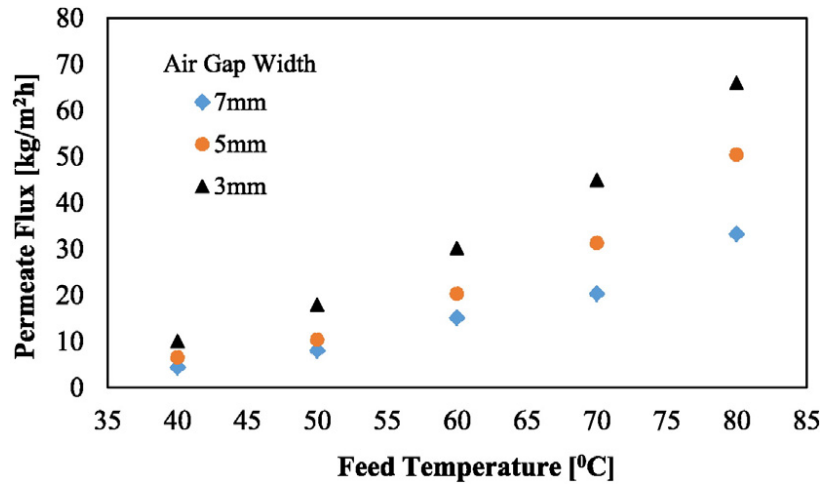


圖 3.17 空氣間隙寬度對薄膜蒸餾之影響 【A. Khalifa 等人 2015】

3.3.4、質傳理論

滲透通量之驅動力為薄膜兩側之蒸氣壓差，此蒸氣壓差通過多微孔介質之薄膜時，依照達西定律(Darcy's law)滲透通量可以下列方程式表示：

$$J_v = B_m (P_{mf} - P_{mp}) \quad (15)$$

J_v 滲透通量 permeate flux (kg/m²s)

B_m 質傳係數 mass transfer coefficient (g/m².s.Pa)

P_{mf} 熱進料端溶液之蒸氣壓 (Pa)

P_{mp} 滲透冷凝液端之蒸氣壓 (Pa)

Jingcheng Cai 等人【2017】認為適用於薄膜蒸餾之質傳係數 B_m 受蒸氣分子通過多微孔薄膜之擴散行為所決定，其可分為三種基本的質傳機制，分別為努森擴散模式 Knudsen diffusion、分子擴散模式 Molecular diffusion 及介於兩者之間的過渡擴散模式 Transition diffusion)，而質傳係數 B_m 所適用之質傳機制可由努森數 knudsen number(k_n)來判斷， k_n 與蒸氣分子於膜孔擴散之平均自由徑與薄膜孔徑有關，其關係如下：

$$k_n = \frac{\lambda}{d_p} \quad (16)$$

式中 λ 為蒸氣分子於空氣中擴散之平均自由徑 mean free path (m)

d_p 薄膜孔洞直徑(membrane pore diameter) (m)

在含有水蒸氣與空氣兩種混合流體中水蒸氣分子之平均自由徑 λ 【Phattaranawik, J.



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

等人 2003 及 Lihua Zhao 等人 2015 及 Kai Yu Wang 等人 2009】可以下式表示：

$$\lambda = \frac{K_B T}{\pi \left(\frac{\sigma_w + \sigma_a}{2} \right)^2 P_T} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{m_w}{m_a}}} \quad (17)$$

式中

K_B 波茲曼常數 Boltzmann constant (1.381×10^{-23} J/K),

P_T 系統之絕對壓力 (Pa) 一大氣壓時為 1.013×10^5 Pa

T 薄膜之平均溫度 (K)

π 圓周率 3.14159

σ_w 水蒸氣分子碰撞直徑 collision diameters (2.641×10^{-10} m)

σ_a 空氣分子碰撞直徑 collision diameters (3.711×10^{-10} m)

m_w 水蒸氣分子之分子量 18.02 g/mol

m_a 空氣分子之分子量 28.96 g/mol

由上式可求得一大氣壓及不同溫度條件下水蒸氣分子之平均自由徑與 k_n 如表 3.9 所示，使用平均膜孔大小為 $0.2\mu\text{m}$ 其 k_n 介於 0.55~0.58。

表 3.9 水蒸氣分子之平均自由徑與 k_n

溫度	50°C (323.15K)	60°C (333.15K)	70°C (343.15K)
平均自由徑	0.110 μm	0.113 μm	0.116 μm
k_n	0.55	0.56	0.58

依照眾多學者研究 MD 之典型擴散機制可區分為表 3.10 並分述如下：



表 3.10 典型 MD 擴散型態與機制

k_n 值	擴散型態	機制	圖示
$k_n > 10$ $k_n > 1$	努森擴散 Knudsen diffusion	主要為蒸氣分子與孔壁間碰撞	
$k_n < 0.01$	分子擴散 Molecular diffusion	主要為蒸氣分子與空氣分子間碰撞	
$0.01 < k_n < 10$	過渡區 Transition diffusion	包含上述兩者都有	

當 $k_n > 10$ 時【Jingcheng Cai 等 2017 及 Kai Yu Wang 等 2009】，也有許多學者以當 $k_n > 1$ 表示即屬於努森擴散【Lihua Zhao 等 2015】，表示氣體分子平均自由徑遠大於膜孔孔徑，因此分子擴散時撞及薄膜微孔孔壁之機率遠大於氣體分子間之碰撞，稱為努森擴散 Knudsen diffusion，努森擴散發生在系統壓力較低或薄膜微孔之孔徑較小時，而此時質傳係數 mass transfer coefficient B_m 將由努森擴散之質傳係數 B_m^k 主導，以下式表示：

$$B_m^k = \frac{\varepsilon d_p}{3 \tau} \left(\frac{8 R T}{\pi m_w} \right)^{0.5} \frac{m_w}{R T \delta} = \frac{\varepsilon d_p}{3 \tau \delta} \left(\frac{8 m_w}{\pi R T} \right)^{0.5} \quad (18)$$

式中 B_m^k 努森擴散之質傳係數 $\text{g/m}^2/\text{s}/\text{Pa}$

ε 薄膜孔隙度 porosity

τ 薄膜彎曲度 tortuosity

d_p 平均膜孔直徑 membrane pore diameter (m)

m_w 水蒸氣分子之分子量 g/mol

δ 薄膜厚度 membrane thickness (m)

R 理想氣體常數 8.3144 (J/K/mol)

T 膜孔內平均溫度 (K)

當膜孔中充滿空氣，且 $k_n < 0.01$ 時，表示蒸氣分子平均自由徑遠小於膜孔孔徑，蒸氣分子與空氣分子間之碰撞為主要之質傳阻力，蒸氣分子與膜孔孔壁碰撞之機率很少，此時稱為分子擴散 Molecular diffusion，質量傳遞係數 B_m 將完全由分子擴散之質傳系



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

數 B_m^{MD} 所主導，以下式表示：

$$B_m^{MD} = \frac{1}{P_a} \frac{\varepsilon}{\tau \delta} D_{wa} P \frac{m_w}{R T} \quad (19)$$

式中

B_m^{MD} 分子擴散之質傳係數 (g/m²/s/Pa)

P_a 膜孔內空氣壓力 (Pa)

P 膜孔內之總壓力(等於空氣分壓與水蒸氣分壓之合) (Pa)

D_{wa} 蒸氣分子於空氣中之擴散係數

其中因為擴散係數 D_{wa} 與總壓大致成反比，當壓力改變時 D_{wa} 與 P 之乘積可視為定值，其關係式為 $D_{wa} P = 1.895 \times 10^{-5} T^{2.072}$

當 $0.01 < k_n < 10$ 時，表示努森擴散及分子擴散皆會發生，因此分子與孔壁碰撞之阻力及分子與分子間碰撞之阻力皆影響分子擴散行為，之此時稱為過渡擴散 Transition diffusion 模式，此時質量傳遞係數 B_m 以 B_m^{k-MD} 表示，其值為該兩種質傳係數綜合之效應，以下式表示：

$$B_m^{k-MD} = \left[\frac{1}{B_m^k} + \frac{1}{B_m^{MD}} \right]^{-1} \quad (20)$$

一般商業化之 MD 膜孔平均直徑約於 $0.1\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ ，以平均自由徑 $0.113\mu\text{m}$ 計算可知 k_n 於 $0.23 \sim 1.16$ 之間，因此可判斷屬於過渡擴散模式 Transition diffusion。

以直接接觸式薄膜蒸餾 DCMD 系統而言，示意如圖 3.18 所式，其滲透通量即可由方程式(21)表示【M Qtaishat 等人 2008】。

$$J_v = \left[\frac{3\tau\delta}{\varepsilon d_p} \left(\frac{\pi R T}{8 m_w} \right)^{0.5} + \frac{\tau\delta}{\varepsilon} \frac{P_a}{D P} \frac{R T}{m_w} \right]^{-1} (P_{mf} - P_{mp}) \quad (21)$$

其中 P_{mf} 為進料端薄膜表面之水蒸氣壓 (Pa)

P_{mp} 為滲透端薄膜表面之水蒸氣壓 (Pa)

J_v 質傳 g/m²/s

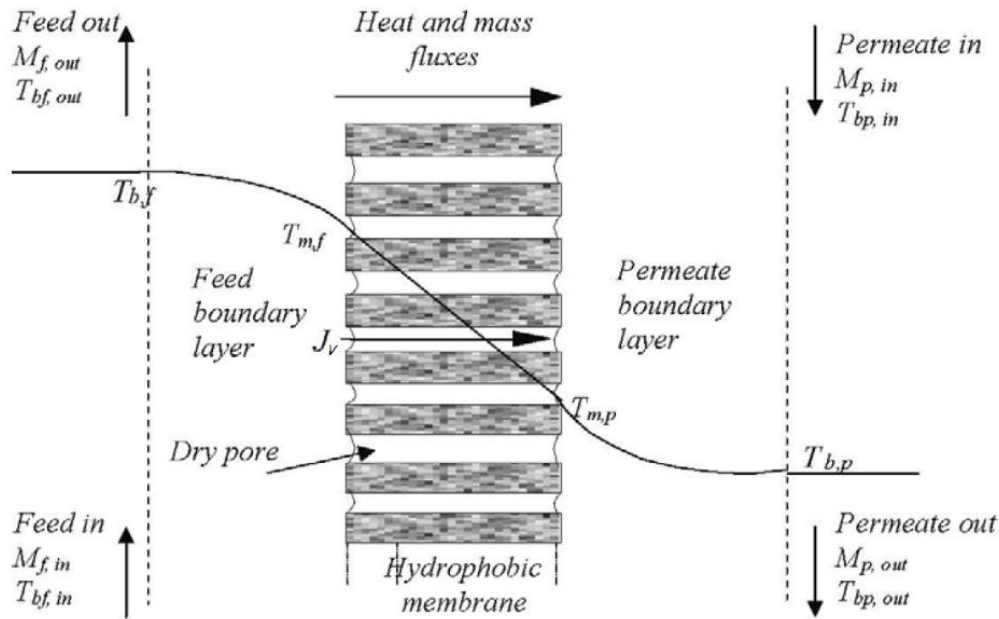


圖 3.18 直接接觸式薄膜蒸餾質傳示意圖【M Qtaishat 等人 2008】

以空氣間隙式薄膜蒸餾 AGMD 系統而言，如圖 3.7 所示，除了應考量蒸氣分子通過薄膜之質傳阻力外，也需考量冷端蒸氣分子跨過空氣間隙並冷凝於冷凝板表面之質傳阻力，於冷端之質傳機制可視為分子擴散 Molecular diffusion，經 Alkudhiri 等人【2012】認為 AGMD 之空氣間隙約 1~10mm，相對於一般 MD 膜厚度大 10~100 倍，因此對蒸氣分子之質傳而言，薄膜之所造成之質傳阻力相對於空氣間隙之質傳阻力低許多，因此可將 AGMD 之質傳機制設為蒸氣分子通過薄膜與空氣間隙之分子擴散機制，並用一個質傳係數表示，Khayet, M 等【2011】、A. Khalifa 等【2015】及 M Qtaishat 等人【2008】提出總質傳係數 B_{agmd} 可以下式表示：

$$B_{agmd} = \frac{\varepsilon D_{wa} P m_w}{R T (\tau \delta + \varepsilon b) (P_a)_{ln}} \quad (22)$$

式中

b 冷凝端空氣間隙之寬度 (m)

$(P_a)_{ln}$ 於膜兩側空氣壓力之對數平均值 (Pa)

其中



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

$$(P_a)_{ln} = \frac{(P - P_{mf}) - (P - P_{cd})}{\ln \frac{(P - P_{mf})}{(P - P_{cd})}} \quad (23)$$

式中

P_{cd} 為滲透端冷凝水表面之水蒸氣壓 (Pa)

故空氣間隙式薄膜蒸餾 AGMD 滲透通量 J_v 為:

$$J_v = \frac{\varepsilon D_{wa} P m_w}{RT(\tau\delta + \varepsilon b)(P_a)_{ln}} (P_{mf} - P_{cd}) \quad (24)$$

以上我們了解到，質傳係數與擴散機制有關，也有學者結合各種傳輸機制並建立各種半經驗公式之滲透通量數學模型，例如 Dusty Gas 通量模型 (DGM)—Mason 等人【1983】所發展、Knudsen-molecular diffusion-Poiseuille transition (KMPT) 通量模型及 Knudsen flow Molecular Transition (KMT) 通量模型—Lawson 等人所發展，其中 Dusty Gas 模型常被用於 MD 通量之估計，Dusty Gas 模型結合努森擴散、分子擴散、波蘇拉流 (Poiseuille flow) 或稱 viscous flow Hadi Attiaa 等人【2017】、表面擴散 (Surface diffusion) 傳輸機制，以更完整之傳輸機制建立通量模型。其中波蘇拉流 (Poiseuille flow) 表示膜孔處於脫氣系統中，膜孔於沒有充滿空氣之情況下，當 $k_n < 0.01$ 時，蒸氣分子與蒸氣分子之碰撞佔主導地位，其中蒸氣分子表現出由壓力梯度所驅動的連續流體狀態，而表面擴散 (Surface diffusion) 是指氣體分子延著膜孔壁表面移動，Lawson 及 Lloyd 【1997】認為，由於 MD 膜孔之表面積相對於膜體積之比例低，於 MD 之應用中表面擴散 (Surface diffusion) 之機制可以忽略，另外 Hadi Attia 等人²¹ 也提到於建構 MD 之質傳模型時，波蘇拉流機制 (Poiseuille flow) 及表面擴散 (Surface diffusion) 機制不顯著。

Dusty Gas 通量模型 J_{DGM} 以下式表示:

$$J_{DGM} = \frac{(J_{MD} + J_K) J_P}{J_{MD} + J_K + J_P} \quad (25)$$

式中 J_{MD} : 表示以分子擴散為主之質傳通量

J_K : 表示以努森擴散為主之質傳通量

J_P : 表示以波蘇拉流為主之質傳通量

其中

$$J_P = \left(\frac{0.125 r^2 \varepsilon m_w (P_a)}{(\tau\delta + b) \mu RT} \right) \Delta P \quad (26)$$



式中

μ : Viscosity of vapor-air mixture, Pa.s

ΔP : 於 AGMD 中以 $(P_{mf} - P_{cd})$ 表示

KMPT 通量模型 J_{KMPT} 以下式表示:

$$J_{KMPT} = \frac{(J_{MD}) J_K}{J_{MD} + J_K} + J_P \quad (27)$$

KMT 通量模型 J_{KMT} 以下式表示:

$$J_{KMT} = \frac{(J_{MD}) J_K}{J_{MD} + J_K} \quad (28)$$

另外理論上滲透通量 J_v 可透過適當之質量傳遞係數 B_m 利用方程式(15) 計算出來，經 Jingcheng Cai¹⁶ 等人於研究空氣間隙式薄膜蒸餾之質傳係數的結果認為，質量傳遞係數 B_m 與薄膜之厚度、孔隙度、彎曲度等薄膜特性有關外也與薄膜操作條件之溫度有關，但由於與薄膜物理特性相關之變數是固定的條件下，只剩操作溫度一個變數可以決定質量傳遞係數 B_m ，在其研究指出努森擴散之質傳係數 B_m^k 在其測試之溫度範圍中只有稍微隨溫度之上升而有下降之線性趨勢，而分子擴散之質傳係數 B_m^{MD} 也只隨溫度之上升些微提升，過渡擴散質傳係數 B_m^{k-MD} 隨溫度之改變更是不明顯，幾乎可以視為一個定值，如圖 3.19 所示 因此在評估薄膜之滲透通量時可以直接由該固定之滲透通量係數(由實驗求得)與通過薄膜之蒸氣壓差進行計算得到。

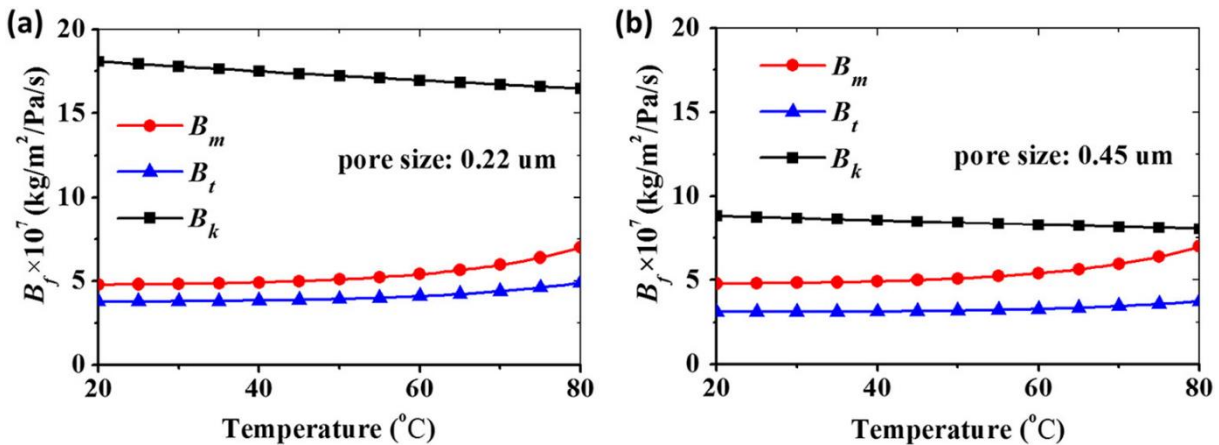


圖 3.19 不同模式理論質傳係數與溫度之關係 【Jingcheng Cai 等人 2017】

($\delta=160 \mu\text{m}$, $\varepsilon=0.8$, $\tau=1.8$)

綜合以上質傳理論可知，何種質傳機制佔主導地位存在不確定性，實際狀況下各種質傳機制皆可能發生，然而由最基本之通量公式 $J_v = B_m (P_{mf} - P_{mp})$ 及



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

Jingcheng Cai¹⁶ 等人之研究，在確定膜與模組型式後影響值傳通量之主要變數為 MD 操作溫度，因此本研究方向欲利用實驗計劃法探討於 AGMD 之操作模式下，固定冷端冷凝液溫度於 20°C 之條件，探討熱端進流液於不同之進料溫度(50°C~70°C)及不同之含鹽量以及不同之熱端與冷端進流流率條件下，是否可以建立一個可以準確預估滲透通量之回歸模型，並探討該通量模型與理論模型之差異，另外利用該模型進行實際某化工業染料製程廢水之 AGMD 測試，探討該製程利用 AGMD 進行水回收之產水之質與量，以做為水回收技術之參考。

由上述技術評估可看出，相較於現有地下水整治大多採取傳統地下水抽除法以及微生物處理法，此兩種方法對於清除條件亦有一定的受限；而薄膜蒸餾優點是以利用薄膜之疏水特性形成較高之阻擋率，因此對於分離地下水中之重金屬回收及整治有一定成效，且經分離重金屬後之地下水又可進行補充使其避免地下水層之不飽和，再加上此作法可以有效的使其成為循環且又可保證有價金屬經分離後可做為其餘之用途。目前土壤地下水污染之太陽能電板結合薄膜蒸餾處理技術國內外相關開發仍少，極具發展價值。



四、研究方法與過程

本計畫結合中原大學環境工程學系以及化學工程學系共同執行，規劃以一年時間完成薄膜蒸餾模組之開發以及測試。

4.1、研究方法

第一部分：設備建置

本團隊準備開發一套氣體分隔式薄膜蒸餾系統(AGMD)，模組熱端由 6L 白鐵鍋之恆溫水槽控溫以控制進料液溫度，用蠕動泵為熱端進料泵，熱端管線面積確定進流量，由熱端壓力表及溫度感應器記錄壓力及溫度，經 AGMD 板框模組熱出流處亦設溫度感測器以記錄熱出口溫度，最後經管線回到 6L 白鐵鍋，冷端由另一組恆溫水槽提供設定溫度之冷卻水，冷卻水經抽水機送至無軸封型進水泵，經冷端管線面積紀錄流量，再經冷端冷卻水管線進模組，進模組前具壓力表及冷端入流溫度感測器以紀錄冷端冷卻水入口壓與溫度，冷端冷卻水流出模組處亦設溫度感測器以記錄流出溫度，冷卻水經管線回到冷端恆溫水槽，膜組產生之冷凝水由管線收集並經微量天平紀錄產水重量，模組架構如圖 4.1 所示，規格分述如下。

A. 實驗室 AGMD 板框模組

AGMD 膜組使用平板式板框，熱端板框與冷端板框採用 POM 材料製作，水流通道中散佈直徑 3mm 與高度 3mm 之圓柱型凸起，以提升渠道擾流及作為隔網之支撐，冷凝鋼板之空氣間隙依不同厚度之間隔網(0.6mm、0.9mm、1.1mm) 可進行調整，板框模組如圖 4.2(下圖)所示之，模組之薄膜有效面積為 0.0105m^2 。板框模組具備矽膠圈以防止洩漏，模組之組合方式由後至前之順序為冷端板框、冷凝鋼板、調整空氣間隙用薄鋼板、空氣間隙間隔網、薄膜(薄膜方向為疏水層面向熱端進流)、熱端板框，組立圖如圖 4.2(上圖)所示，冷、熱端冷水板規格如圖 4.3 所示，冷端冷凝不鏽鋼板與網格墊片規格如圖 4.4 所示。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

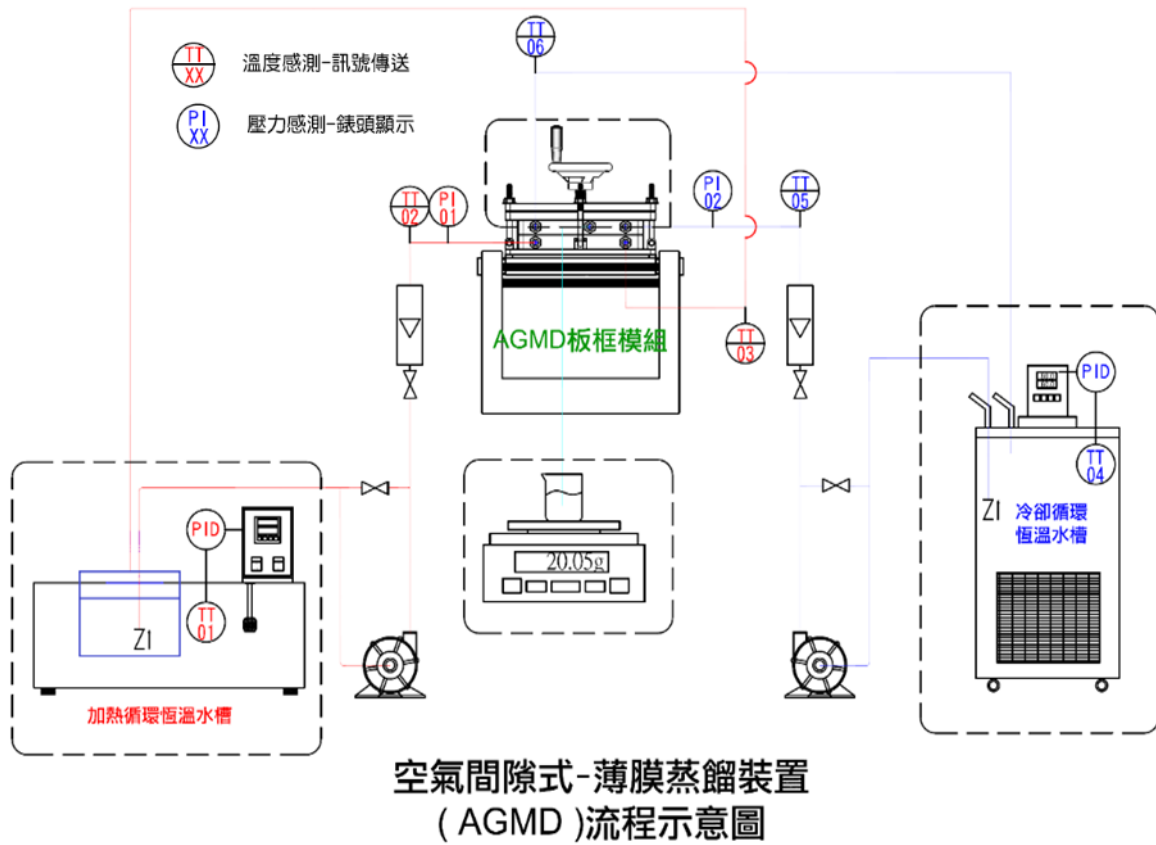
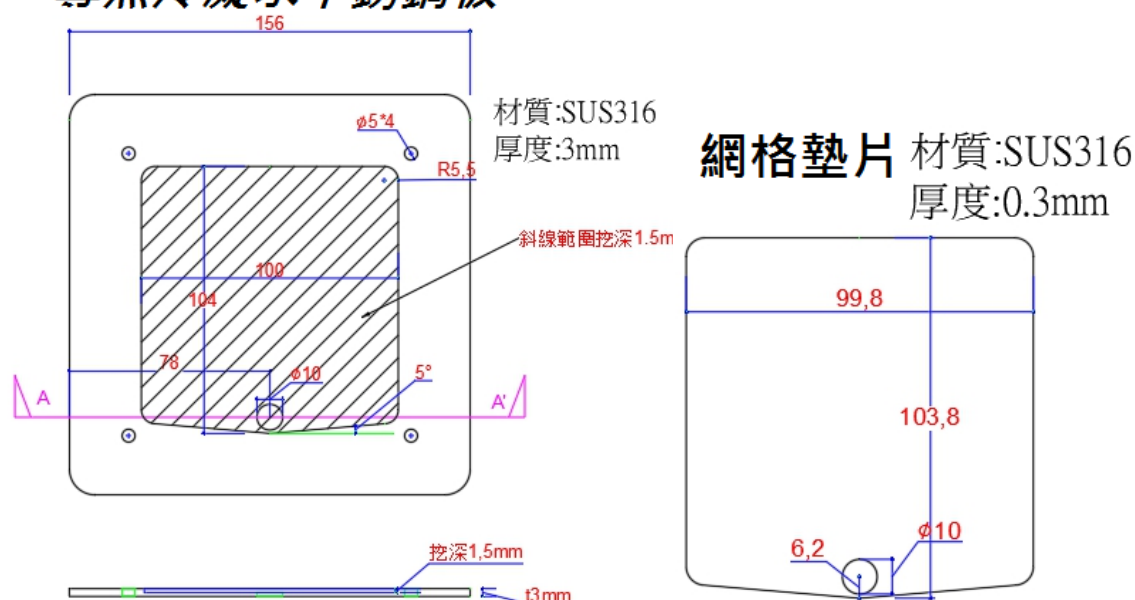


圖 4.1 AGMD 模組架構



圖4.2 AGMD 模組組立圖(上圖)、AGMD 板框模組(下圖)

導熱冷凝水不銹鋼板



熱端進料液以白鐵鍋盛裝置於恆溫水槽(KANSIN INSTRUMENTS CO.,LTD
modle:WB201-B2)加熱與控制至所設定之熱端入口溫度，本實驗設定進料液之熱



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

端入口溫度為三個水準，分別為 50°C、60°C 及 70°C，熱端進口溫度及出口溫度由經確效之 PT100 溫度感測器及顯示器進行確認與紀錄。進料液由蠕動泵(Cole-Parmer in 穩定送至模組，進料液之進流量設定為三個水準分別是 2.0L/min、3.1L/min 及 4.2 L/min，流量以浮子流量計確認與紀錄，進口壓力以機械式壓力表確認與紀錄熱端入口壓力，經過模組後回流至白鐵鍋。

C. 冷端冷卻水循環系統

冷卻水以低溫恆溫水槽((FIRSTEK model:B403H))控制冷端入口溫度為 20°C，經泵浦送至 AGMD 冷端模組，冷卻水進口溫度及出口溫度由經確效之 PT100 溫度感測器感測及顯示器以進行確認與紀錄，冷卻水進流量設定為三個水準，分別是 2.0L/min、4.2L/min 及 6.5 L/min，以浮子流量計進行確認與紀錄，入口壓力同樣以機械式壓力表進行確認與紀錄，冷卻水離開模組後回流至低溫恆溫水槽，本實驗之冷端冷卻水流向與熱端端版之流向採用順向流之方式進行測試。

D. 分析儀器與方法

1. 電子天平(SHIMADZU model: TX3202L): 用於測量冷端出流之冷凝液之重量。
2. 電導度計(JENCO model: EC3840): 用於量測進料液與冷端出流之冷凝液之電導度。
3. pH 值計(SUNTEX model: TS-1): 用於量測進料液與冷端出流之冷凝液之 pH。
4. 離子層析儀(Thermo Scientific Dionex ICS-5000): 用於量測進料液與冷端出流之冷凝液之離子濃度。
5. 紫外/可見光分光光譜儀 (SHIMADZU model: UV-1800): 用於量測進料液與冷端出流之冷凝液之真色色度。
6. 化學需氧量: 冷端出流之冷凝液依水中化學需氧量檢測方法—重鉻酸鉀迴流法 W515.54A 檢測，進料液依氯離子濃度需求選用含高濃度鹵離子水中化學需氧量檢測方法—重鉻酸鉀迴流法 W516.55A 檢測。

最終本團隊將模組組裝及管線鏈結完成，模組裝設順序，依圖 4.2 AGMD 模組組立圖(上圖)方式安裝，組立完成以不鏽鋼壓板固定並迫緊後調整成垂直方向，如圖 4.5 所示，模組完成後熱端進料連接熱端板下方進料口，熱端出口於對角上方以管線連接至監測儀表後回到熱端進料容器，冷端管線連接冷端板出入口並連接至監測儀表後回到低溫恆溫水槽，實驗設備組裝架構如圖 4.6 所示。

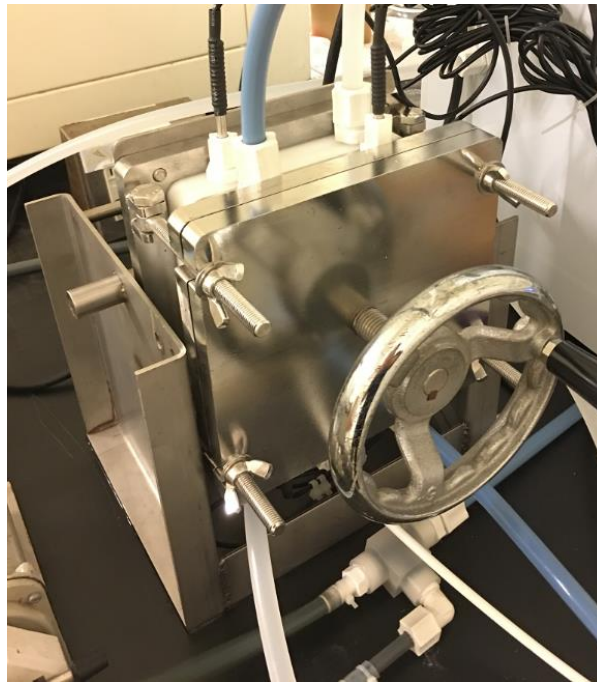


圖 4.5 AGMD 板框模組裝完成圖

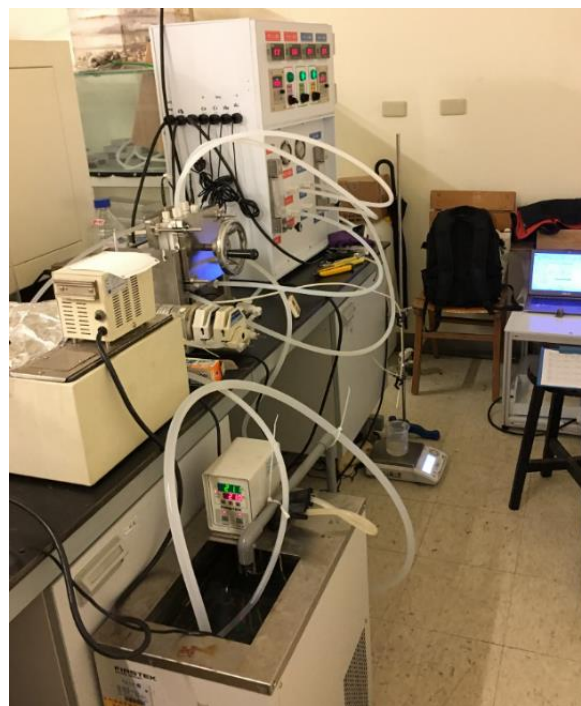


圖 4.6 AGMD 實驗設備組裝架構

第二部分：探討溫度之影響

由於薄膜蒸餾系統主要為透過蒸氣壓差造成驅動力，因此在此實驗專門設置冷熱端溫度變化之影響，並且求得最佳溫差效能，預計實驗步驟如下：

1. 設定進料液之熱端入口溫度為三個水準，分別為 50°C 、 60°C 及 70°C ，冷卻端



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

皆以20℃。進料量皆為定值

2. 利用統計分析工具 JMP 進行模擬。
3. 根據結果的反饋，對實驗模組的參數進行不斷優化。
4. 將系統運行情況和建議撰寫報告，針對溫度之影響因素，進行長效可行的分離測試評估和效能分析。

第三部分：探討進料量之影響

本團隊接著利用測試之最佳溫度進行改變進料量之變化，求出最佳分離效能：

1. 料液之進流量設定為三個水準分別是2.0L/min、3.1L/min 及4.2 L/min。
2. 利用統計分析工具 JMP 進行模擬。
3. 根據結果的反饋，對實驗模組的參數進行不斷優化。
4. 將系統運行情況和建議撰寫報告，針對最佳溫度及最佳進料量，進行長效可行的分離測試評估和效能分析。



4.2、工作進度甘特圖

本計畫執行進度如下表

工作項目 \ 月份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	註
1. 模組設計												
2. 測試對於除鉻離子之重金屬分離能力												
3. 不同溫差以及不同通量下鉻金屬的去除效果												
4. 綜合效率評估												
5. 進行實廠廢水分離測試												
6. 期中報告						※						
7. 期末報告											※	
工作進度估計百分比 (累積數)	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	85%	90%	100%	



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



五、結果與討論

5.1、薄膜蒸餾模組測試

5.1.1、前期模組測試

一、系統測試

啟動熱進料端進料泵及冷端冷卻水泵，檢視管線及模組無滲漏狀況，檢測滲透端冷凝水之產水狀況有無異常，例如電導度有無異常提高，若有應重新檢視模組安裝狀況，至無異常使系統穩定運作為止。

二、實驗條件設定

本實驗初期採用實驗計畫法，熱端以自來水依表 5.1 所列因子項目設定個別之水準，其中冷卻水水溫因考量水於相對低溫之條件下時，由於水飽和蒸氣壓不會差異太大且冷端溫度在相對高之溫度下比較節約能源，因此冷卻水溫度固定在 20℃ 進行實驗，熱端進料液容積固定以 4L 操作，熱端進流溫度水準之設定主要為考量染料製造程序產出廢水之溫度範圍為參考，熱端進流流量及冷端冷卻水流量之設定水準為考量符合紊流之條件與實驗設備之限制進行設定，在此熱端進流流量及冷端冷卻水流量之水準下，可以確保熱端進流與冷卻水之壓力皆小 0.2kg/cm² 不會發生薄膜被水貫穿之狀況，鹽分之水準以尚未飽合之條件下進行設定，實驗過程中以系統達穩定之參數條件後再持續記錄與收集 30 分鐘之冷凝水量，確認產水穩定條件下以後 30 分鐘計算滲透通量並進行後續水質分析。

表 5.1 因子項目與設定之水準

因子項目	熱端進流溫度℃	熱端進流流量 L/min	熱端進料液鹽分%	冷端冷卻水流量 L/min	空氣間隙間格網寬度 mm
水準	50、60、70	2.0、3.1、4.2	0、10、20	2.0、4.2、6.5	9



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

三、通量模型建置工具與方法

滲透端冷凝水產水量以 3.2.4 所述條件之產水量換算為膜通量為因變數，以上述因子項目之操作水準為自變數進行反應曲面之模式模擬分析，統計分析工具為 JMP，並利用該統計分析工具進行模式模擬之可行性探討與分析各因子對模式模擬結果之影響度。

四、廢水水樣之準備

廢水水樣取自北部某染料造程序工廠之製程廢水、綜和性原廢水、廢水處理場中經原廢水經化學混凝處理後進入生物單元之前的廢水，生物處理後經化學混凝處理後之廢水以及放流水進行測試，該廠之部分廢水與其廢水處理流程如圖 5.1 所示，製程廢水之水樣來源分別說明如下：

水樣 A：為流程圖製程廢水(1)染料製造程序之染料合成階段經產品鹽析壓濾

產生之含有高鹽分之廢水。

水樣 C：為流程圖中廢水調整池 T01-01 之綜合性廢水。

水樣 D：為流程圖中前中和池 T01-11 之進入生物單元之前的廢水。

水樣 E：為流程圖中最終沉澱池 T01-20 之廢水。

水樣 F：為放流水。

五、冷凝水水質分析與探討

收集之廢水與冷凝產水水樣分析其氯離子與硫酸根離子濃度、真色色度、化學需氧量等，探討產水之鹽阻率、色度與化學需氧量之去除情況。

六、實驗注意事項

- (a) 進行通量模型試驗時，熱端進料液之水樣體機需固定，本實驗固定於 4L 進行測試，初期滲透產水倒回熱端進料白鐵鍋，確認通量穩定後再收集 30 分鐘冷凝水樣進行水樣分析，以盡可能減少熱端進料液之濃度改變對滲透通量產生之影響。
- (b) 每次啟動熱端進料液泵及冷端冷卻水後需確認浮子流量計視窗及實驗設備管線中之空氣已經排出再進行參數之調整。
- (c) 薄膜安裝時應注意板框零配件裝配順序之正確認，避免不正確安裝造成設備受損與人員操作之不安全性。

T01廢(污)水處理流程圖

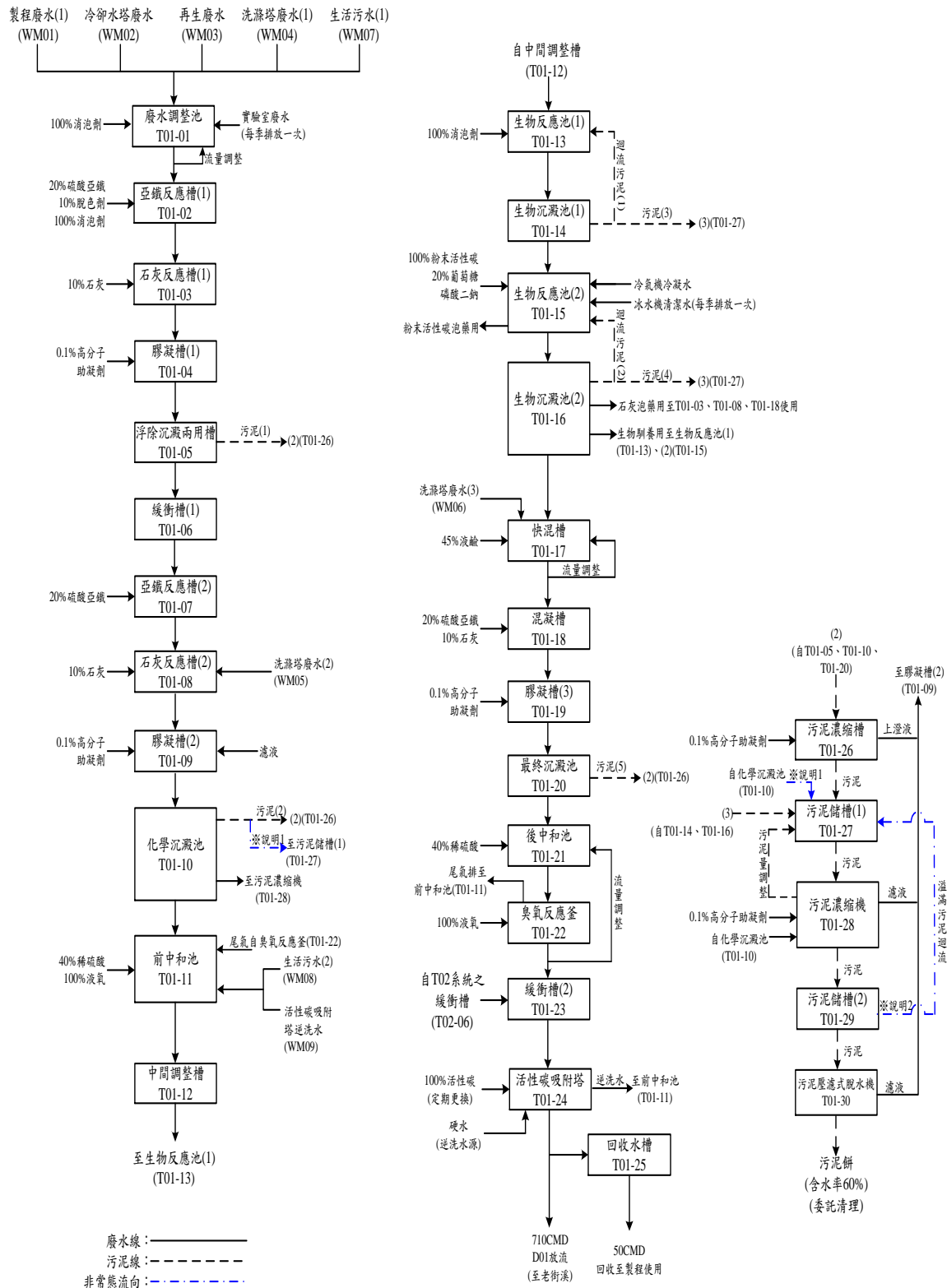


圖 5.1 廢水處理流程圖



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

5.1.2、預測通量模型與實際通量之關係

將實驗計畫法之產出之結果經由統計軟體分析後得到該通量預測模型之 R^2 為 0.996，經考量自由度問題其調整後之 R^2_{adj} 也高達到 0.995 之水準，顯示該預測通量模型解釋實際通量之能力相當好，實際通量與預測通量 95% 信賴區間圖及相關統計資訊如圖 5.2 所示，此表示當膜材與膜組型式選定後，理論上膜通量只會受因溫度與鹽度所造成之水蒸氣壓差所影響，然而實際通量受溫度極化之影響頗大，此與實際之操作條件有關，而利用實驗計劃法進行通量之操作因子解析可以表示出其間之關係。

5.1.3、通量模型與主因子效應之關係圖

如圖 5.3 所示，因子效應與通量之關係圖中熱端進料溫度依低水準到高水準其通量趨勢呈現指數增加具備正效應，圖中熱端流率由低水準移到高水準時膜通量呈現平緩上升之趨勢也是具備正效應之因子，而冷端流率由低水準移到高水準之範圍時膜通量幾乎為依水平狀態，表示該因子在該水準範圍內影響膜通量有限，而含鹽之比率依含鹽量由低水準移到高水準時呈現通量下降之負效應關係，在此所能了解的是因子之主效應對通量之影響，因子之間是否具有交互作用項之存在於後續因子探討說明。

5.1.4、通量模型與重要因子

在統計上一般將可接受之判斷錯誤的風險定為 5%，表 5 中 Prob>F 值(以 P 值表示)表示該因子被誤判為重要因子之機率，因此由表 5.2 之 P 值欄中可以知道除了冷端冷卻水流率之主效應不是重要因子外，三個主效應包含熱端進料溫度、熱端流率及進料液中之含鹽百分比皆為重要因子，且除了主效應外，表所列之因子交互作用相之 P 值<0.05 也屬重要因子，顯示因子間有交互作用之存在。

5.1.5、預測通量模型之方程式

預測通量含 95% 信賴區間之方程式可以下式表示

$$\begin{aligned}
 &= (-15.6685) \\
 &+ 0.3523 * \text{熱端溫度 } ^\circ\text{C} \\
 &+ 0.5803 * \text{熱端流率 L/min} \\
 &+ 0.0302 * \text{冷端流率 L/min} \\
 &- 0.2525 * \text{NaCl\%} \\
 &+ (\text{熱端溫度 } ^\circ\text{C} - 60.1892) * (\text{熱端溫度 } ^\circ\text{C} - 60.1892) * 0.0070
 \end{aligned}$$



結果與討論

$$\begin{aligned}
 &+ (\text{熱端流率 L/min} - 3.0703) * (\text{熱端溫度 } ^\circ\text{C} - 60.1892) * 0.0287) \\
 &+ (\text{NaCl}\% - 7.2986) * (\text{熱端溫度 } ^\circ\text{C} - 60.1892) * (-0.0158) \\
 &+ (\text{NaCl}\% - 7.2986) * (\text{冷端流率 L/min} - 4.2473) * (-0.0080) \\
 &+ (\text{NaCl}\% - 7.2986) * (\text{NaCl}\% - 7.2986) * 0.0046) \\
 &\pm 0.4710
 \end{aligned}
 \tag{29}$$

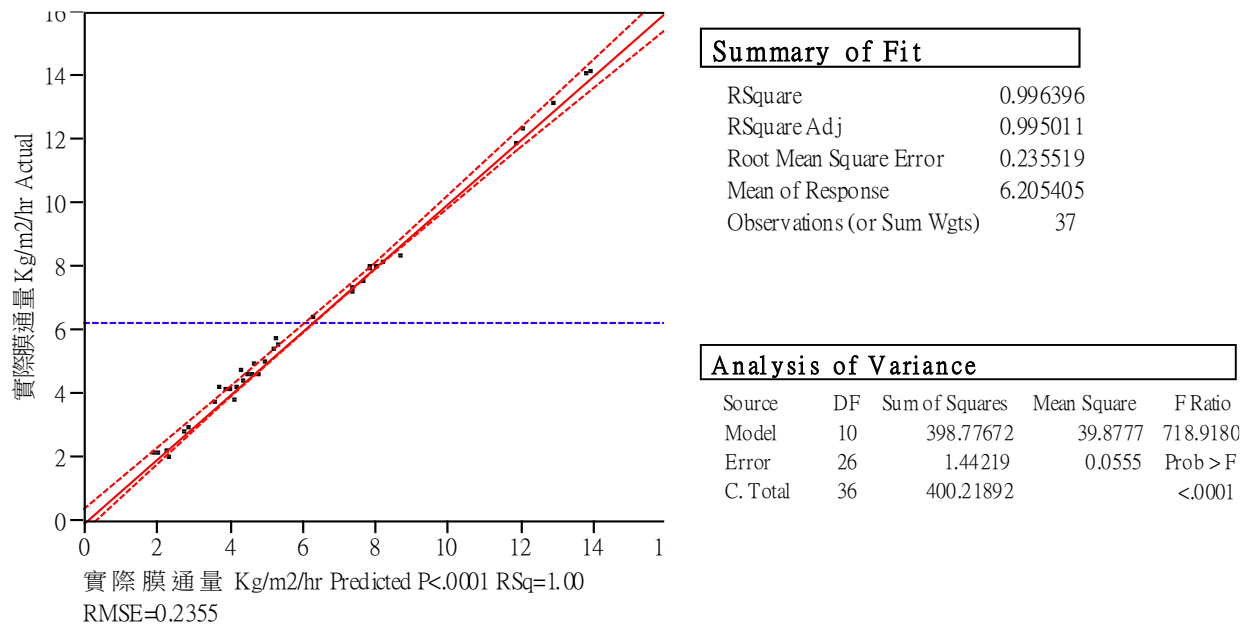


圖 5.2 預測通量模型與其 95%信賴區間圖

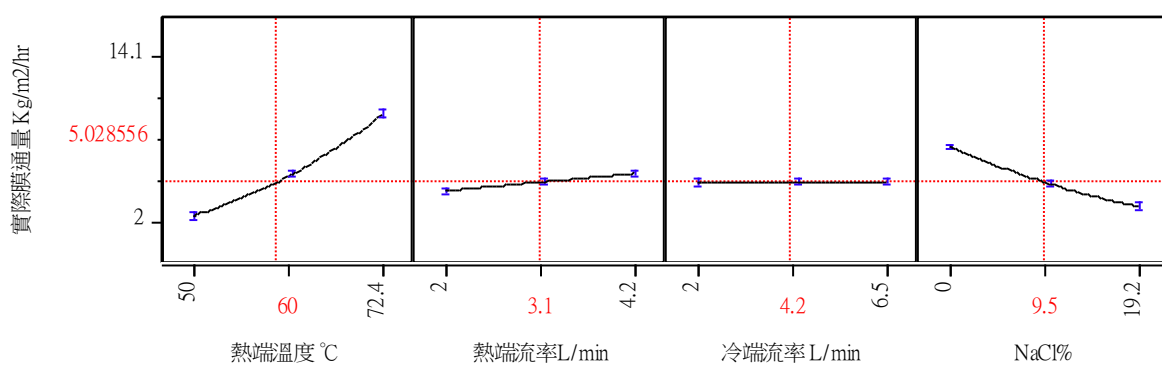


圖 5.3 通量與因子效應之關係圖



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

表 5.2 影響通量之重要因子判斷

Effect Tests					
Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
熱端溫度 °C	1	1	240.63814	4338.245	<.0001
熱端流率 L/min	1	1	8.40523	151.5302	<.0001
冷端流率 L/min	1	1	0.10097	1.8203	0.1889
NaCl%	1	1	90.23771	1626.813	<.0001
熱端溫度 °C * 熱端溫度 °C	1	1	2.46846	44.5016	<.0001
熱端流率 L/min * 熱端溫度 °C	1	1	1.48610	26.7915	<.0001
冷端流率 L/min * 熱端溫度 °C	1	1	0.19672	3.5464	0.0709
NaCl% * 熱端溫度 °C	1	1	39.80068	717.5300	<.0001
NaCl% * 冷端流率 L/min	1	1	0.53417	9.6301	0.0046
NaCl% * NaCl%	1	1	0.56989	10.2740	0.0036



5.2、各因子對膜通量影響探討

以下分別就各因子對膜通量之影響進行探討。

5.2.1、熱端進料溫度：

如圖 5.4 所示，在固定冷端溫度為 20°C 之條件下，熱端進料液隨著溫度升高其預測通量有呈現指數上升之趨勢，此完全符合安東尼方程式(10)水之飽和蒸氣壓與溫度之關係，如圖 5.4 溫度由 50°C 提升至 70°C 時滲透通量增加 3.5 倍，由該預測圖可以發現熱端進料液之溫度變化為該預測模式之主要貢獻度來源。

5.2.2、熱端流率變化之影響

由圖 5.3 可以知道熱端流率隨著溫度增加有提升滲透通量之效果，顯示提升熱端流率可以降低溫度極化及濃度極化之效應，由圖 5.5 所示，以自來水為熱端進料液於 60°C 之條件下，將熱端料液流率由 2L/min 提升至 4.2L/min 時滲透通量增加 18.1%(8.25kg/m².hr)，此與 Khalifa 等人所作之結果相符，而且透過通量模型也可以清楚知道在固定之熱端進料溫度下，當熱端進料液之含鹽量愈高時熱端流率對通量之影響更顯著，顯示當含鹽量增加時將造成更明顯之溫度極化與濃度極化現象，因此熱端流率對通量之影響更高，如圖 5.6 所示當熱端進料液含鹽量為 10% 時將熱端料液流率由 2L/min 提升至 4.2L/min 時滲透通量增加 29.5%(5.5kg/m².hr)，當熱端進料液含鹽量為 19.2% 時，如圖 5.7 所示當熱端料液流率由 2L/min 提升至 4.2L/min 時滲透通量增加 48.5%(3.9kg/m².hr)。

5.2.3、冷端流率變化之影響

由表 5.1 重要因子測試結果冷端流率之 P 值為 0.1889，可知其非為重要因子，如圖 5.8 以冷端進料流率由 2.0L/min 提升至 6.4L/min 情況下，滲透通量只增加 5.4%，此結果與 Khalifa 等人所作之結論也是一致的，另外實驗過程中也發現一個特殊之現象，如圖 5.9 當熱端進料液為含鹽量很低之溶液如自來水的情況下，提高冷端流率時對膜通量是有正效應之趨勢，而熱端進料液為含鹽之溶液時隨著鹽量之提高到約超過 10% 時冷端流率之增加反而對膜通量有負效應之現象，雖然此現象之造成 AGMD 通量改變之效應不明顯，但造成此效應之原因推測為當熱端進料液之含鹽量過高時，因為在膜表面所造成之溫度極化與濃度極化現象更為明顯，其所造成之熱傳損失相對較高，而提高冷端冷卻水流率時因為也會造成冷端冷卻水表面之熱傳係數增加，在此情況下導致整體薄膜之熱傳損失更為嚴重，致此時增加冷卻水流率反而造成通量之下降，因此冷端冷卻水流量只須保持一經濟之流量即可。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

5.2.4、熱端進料液含 NaCl%對滲透通量之影響

如圖 5.10 以熱端進料液之含鹽重量百分率濃度由 0.0% 提升至 19.2% 情況下，滲透通量降為原滲透通量之 42.5%，主要原因為鹽分含量高則造成水之活度降低因此影響進料液之水的飽和蒸汽壓，造成滲透通量降低。

5.2.5、各因子效應對預估通量影響之大小

本通量實驗基本上是以實驗計畫法規劃試驗，配合反應曲面進行模型適配分析，其中由於鹽度之中水準與高水準值是由實測值進行分析，由於高水準與中水準之實測值並非完美的為同一水準，只能以實測值進行分析，因此重要性分析可由 5.11 圖來判斷因子效應之重要度，由大到小之順序為熱端進料溫度、進料液含 NaCl%、該兩因子之交交互作用相再來是熱端進流速率，而冷端流率依重要性排在最後已不是重要因素。

若鹽度可完美配合實驗計畫所設計之水準，則可利用實驗計畫法因子水準之直交特性進行因子影響度之定量分析並且找出符合 $R^2 \text{ adj } 0.995$ 之因子影響度關係，若忽略此因素則可以畫出如圖 5.12 定量影響度關係圖，以上所討論的可以說明利用實驗計畫配合反應曲面分析可以建立準確之通量預測模型，可在所應用於參數變化範圍內之準確預估滲透通量，因此可以利用此方法做為研究其他參數影響等之用途與提供實廠評估與應用上之參考。

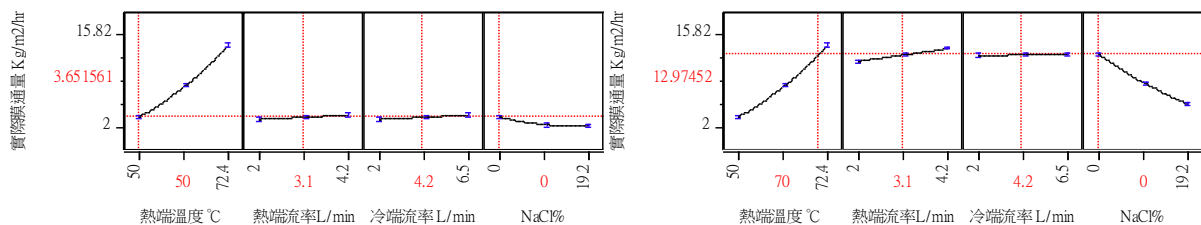


圖 5.4 熱端進料溫度對膜通量之關係圖

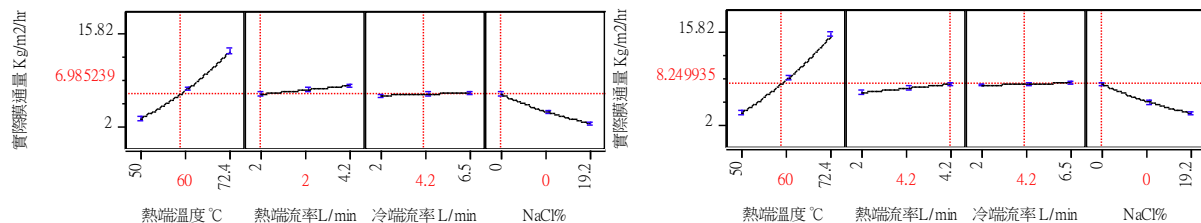


圖 5.5 熱端流速對膜通量之影響



結果與討論

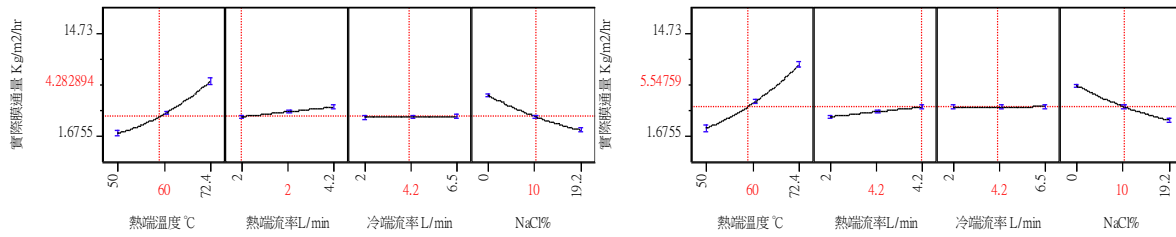


圖 5.6 熱端進料液含 10% 鹽時熱端流速對膜通量之影響

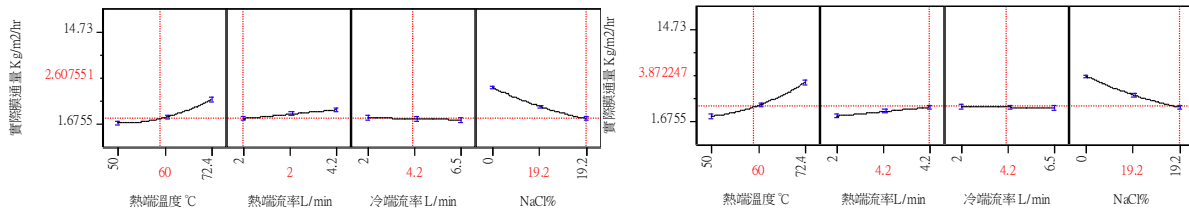


圖 5.7 熱端進料液含 19.2% 鹽時熱端流速對膜通量之影響

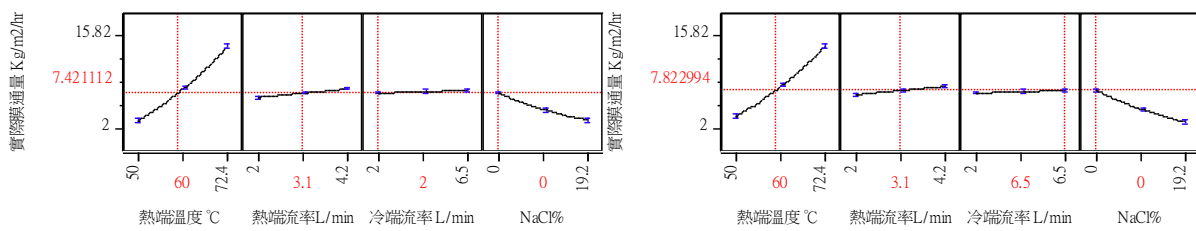


圖 5.8 冷端流率對膜通量之影響

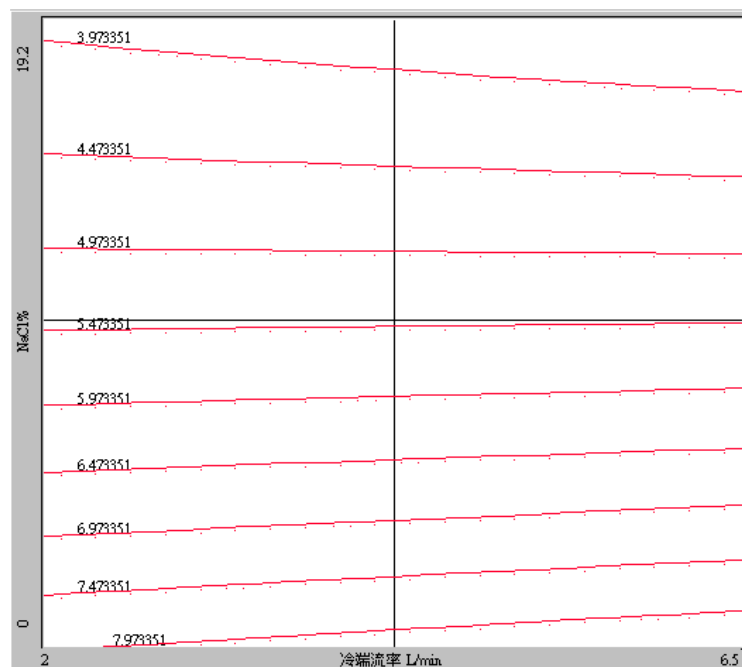


圖 5.9 不同鹽度下冷端流率對膜通量之等高線圖



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

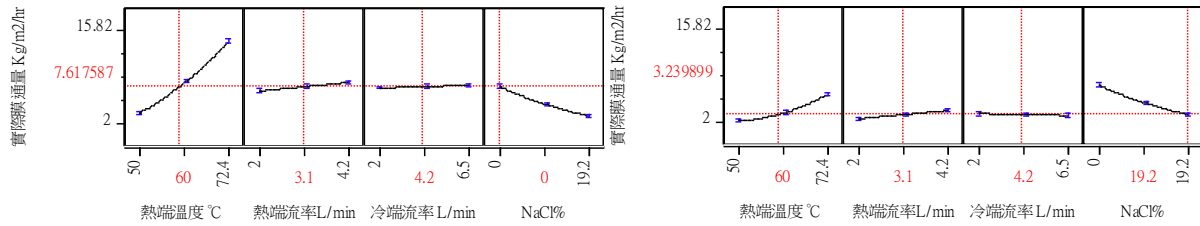


圖 5.10 熱端進料液含 NaCl%對膜通量之影響

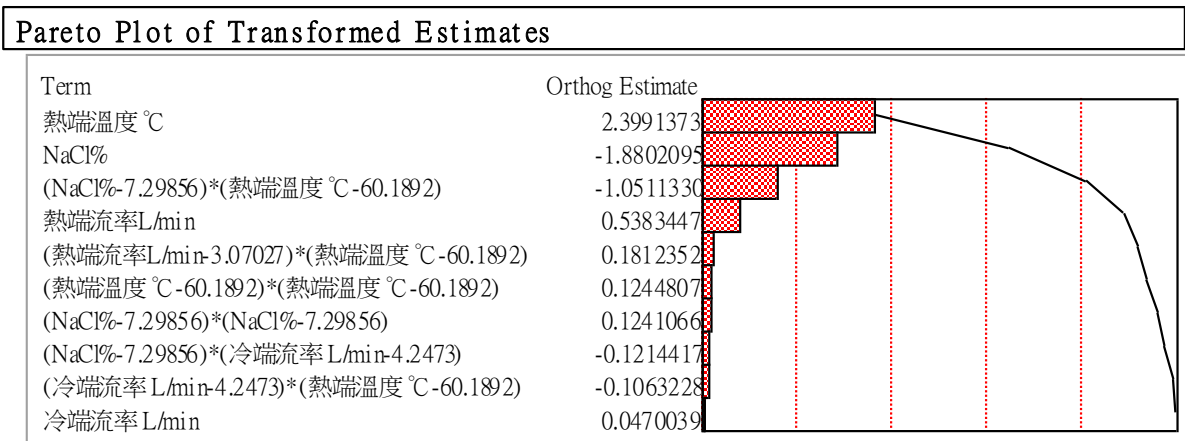


圖 5.11 影響 AGMD 膜通量之因子重要度

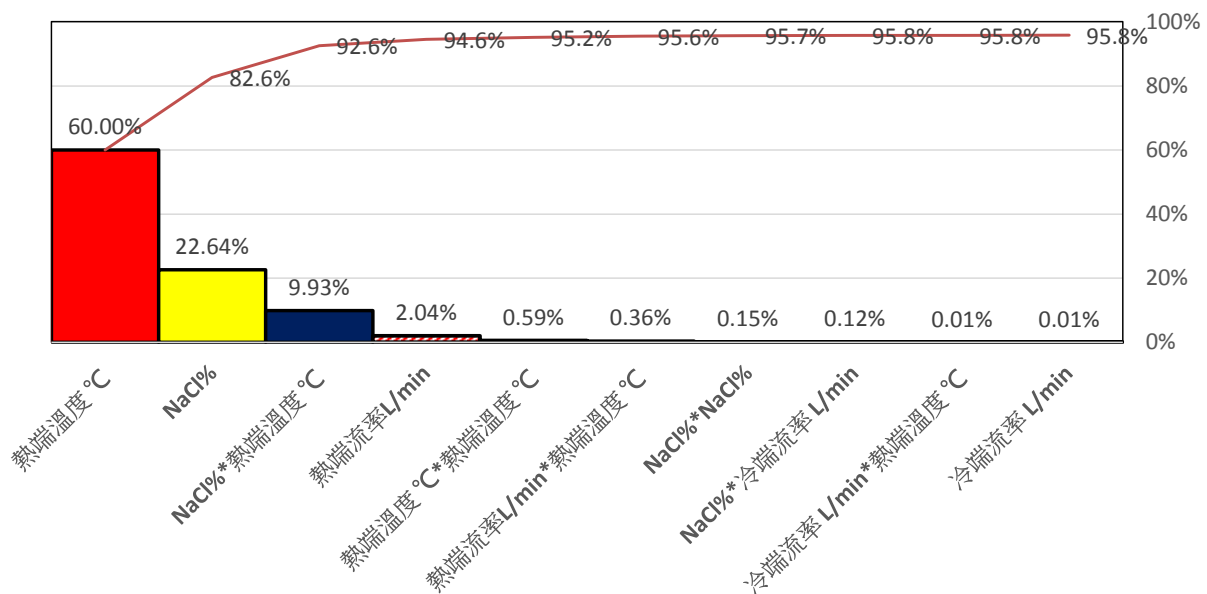


圖 5.12 AGMD 膜通量之因子影響度



5.2.6、通量模型之應用

由所建立之通量預測模型可以良好的預估操作參數之改變所造成之通量改變，因此可以應用於實廠操作參數之設定，例如當已知鹽的濃度為 3% 而冷端流率因影響不大固定於 3L/min 時，其膜通量與熱端進料溫度與熱端進流率之關係可以由等高線圖表示，如圖 5.13 所示白色區域為膜通量 $\geq 8 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ 之熱端進料溫度與熱端進流率之所有操作條件範圍，在此範圍中皆可滿足通量之需求。

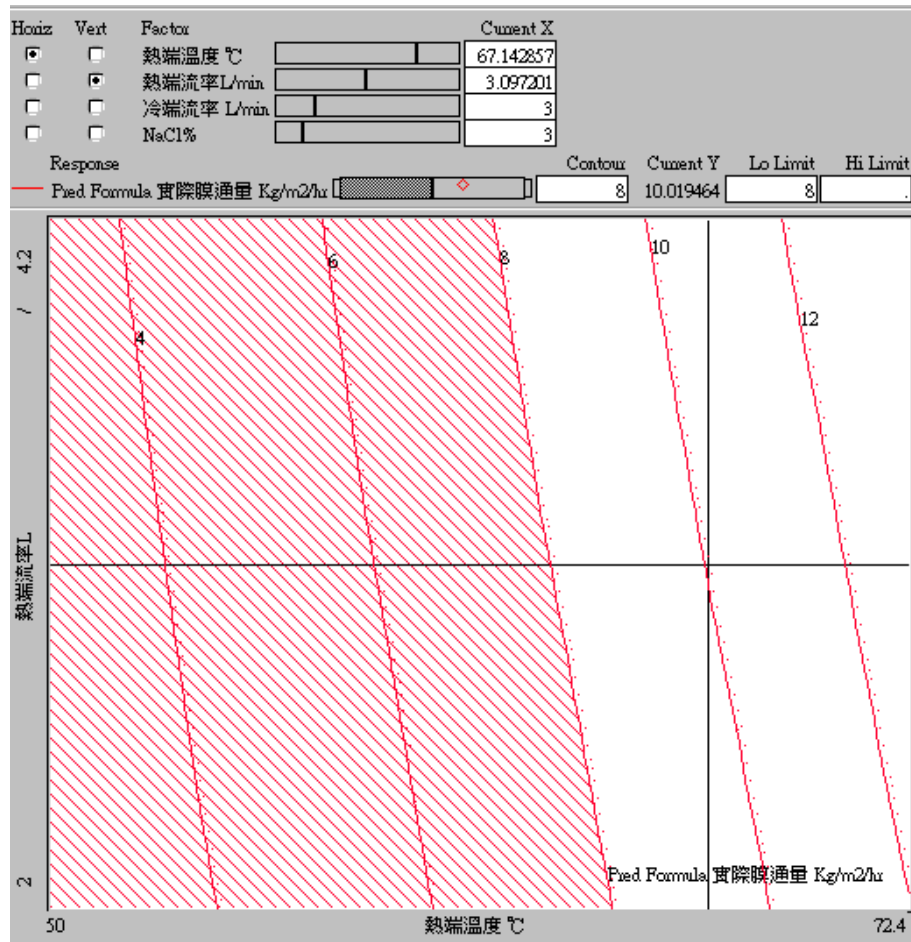


圖 5.13 通量模型之應用範例



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

5.3、理論通量與實際滲透通量

5.3.1、理論滲透通量

將膜材特性參數及熱端進料溫度與冷端冷卻水溫度固定於 20°C ，薄膜之彎曲度 (τ) 採用式(4)並依照式(10)~(13)帶入式(24)可以求的 AGMD 之理論滲透通量值，透過實驗數據可以發現實際滲透通量依操作參數之水準分別為理論滲透通量之 34.4%~73.8%，先排除鹽分之影響條件下，由圖 5.14 可以發現隨著進料液溫度之提高時實際滲透通量與理論通量皆提升，其間存在一個差距，提高熱端進料液流率時此差距有逐漸縮小，於熱端進料液於 70°C 條件下理論通量為 $19.1 \text{ kg/m}^2/\text{hr}$ ，當熱端進料液流率由 2 L/min 提升至 4.2 L/min 時，實際滲透量可由 $11.8 \text{ kg/m}^2/\text{hr}$ 提升至 $14.1 \text{ kg/m}^2/\text{hr}$ ，由此可以判斷為提高進料液流率可以削減膜表面溫度極化之現象，儘管於熱端進料流量為 2 L/min 條件時 Re 為 6923，提升流率至 4.2 L/min 之 Re 為 14538 之紊流條件下依然無法完全消除此溫度極化現象，只能減緩此效應之影響。

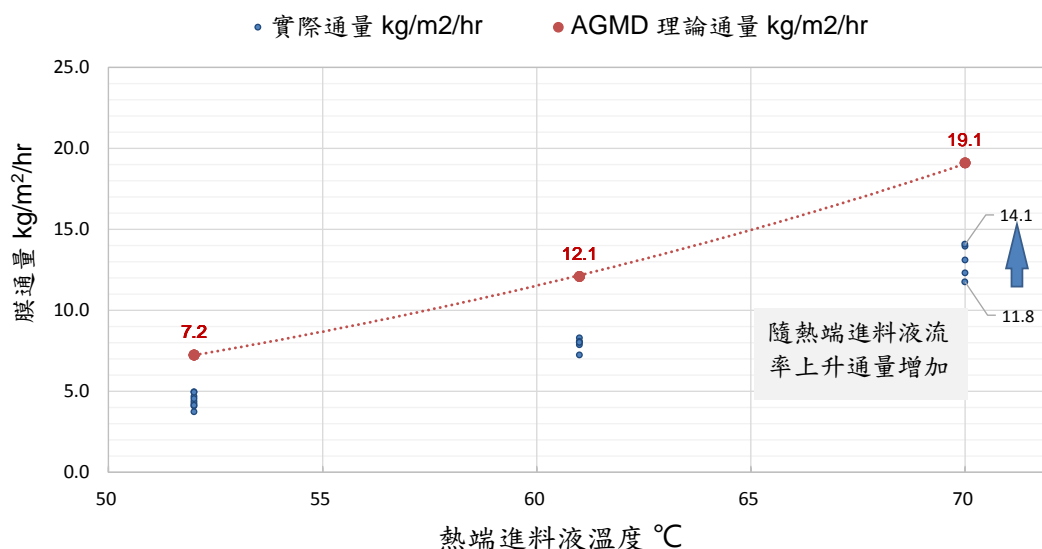


圖 5.14 進料液溫度與熱端進料流率對通量之影響

在含不同 $\text{NaCl}\%$ 之熱端進料液於不同進料溫度之理論滲透通量如圖 5.15 所示，圖中數值以熱端進流液流率為 3.1 L/min ，冷端冷卻水流率為 4.2 L/min 之條件，而鹽分以實際測值之範圍表示，該條件下於中高含鹽水準個別之理論通量與實際通量之通量變化請參圖 5.16 所示，而不同鹽含量改變下實際通量佔理論通量之比例變化與其他操作條件之關係如圖 5.17 所示，結果顯示含鹽量很低時其他操作因子在高水準條件下實際通量較能接近理論通量皆為正效應，但是在含有鹽之條件下除了熱端流率維持高水準有正向趨近理論通量之效應外，熱端溫度與冷端流率於高水準條件下有反轉之副效應



趨勢，尤其在高含鹽量條件下熱端溫度與冷端流率顯示明顯之負效應，推測造成此現象之原因為高鹽條件下熱端溫度愈高時因為溫度極化會更嚴重，而增加冷端流率造成之熱損更多。

5.3.2、理論滲透通量與實際滲透通量差異之原因量化分析

同樣的可以利用理論通量與實際通量之差異之百分比為反應變數，以各個操作條件之參數範圍為自變數以建立此通量差異模型，此通量差異模型之 R^2 為 0.957，經考量自由度問題其調整後之 R^2_{adj} 也高達到 0.941 之水準，顯示該通量差異模型解釋通量差異之能力也相當好之如圖 5.18 所示，通量差異與操作參數之關係如圖 5.19 所示，可以明顯發現熱端進料液含鹽之百分比越高時通量之差異愈大且呈現正效應，熱端流率愈高時通量之差異愈低為副效應，熱端溫度則顯示為稍有負影響而冷端流率則是幾乎無影響，由表 5.3 影響通量差異之重要因子判斷中以 P 值來判斷時，雖然此四個操作參數之效應皆可判斷為影響通量差異之重要因子，但由圖 5.20 影響 AGMD 理論通量與實際通量差異之因子重要度來判斷，主要效應中影響最嚴重的是熱端進料液含鹽之百分比，再來是熱端流率，接這是冷端流率最後才是熱端溫度，其中熱端進料液之含鹽比例在其變化範圍由其變異對總變異之影響度估計達 50.3% 左右，顯示在高與低的含鹽量變化下之影響通量差異甚鉅，另外也可以估計得到熱端進料液流率在其變化範圍內之變異對總變異之影響度，顯示提高熱端進料液流率對減少通量差異有幫助影響度估計有 21.9%。

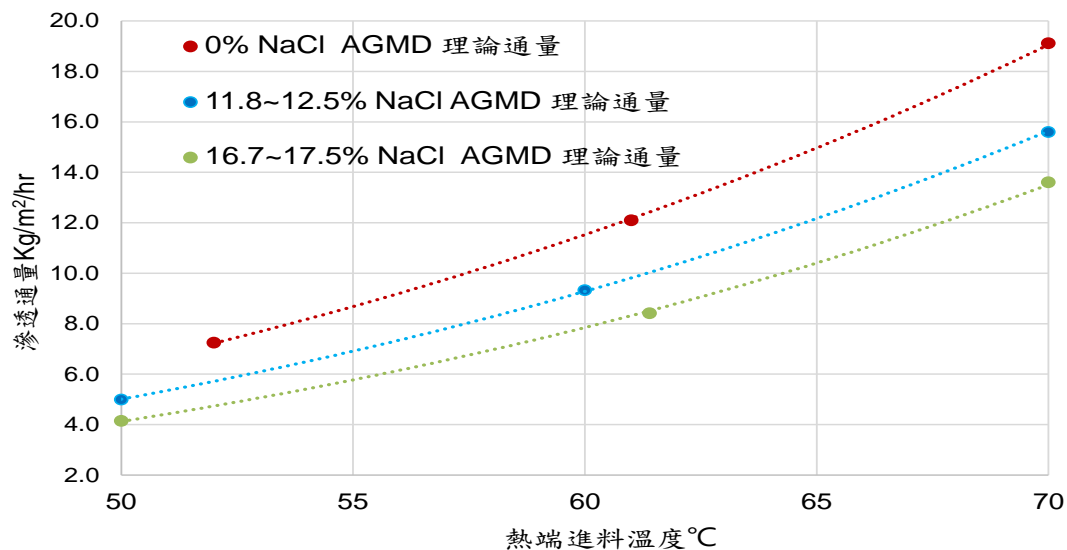


圖 5.15 鹽度對 AGMD 理論通量之影響



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

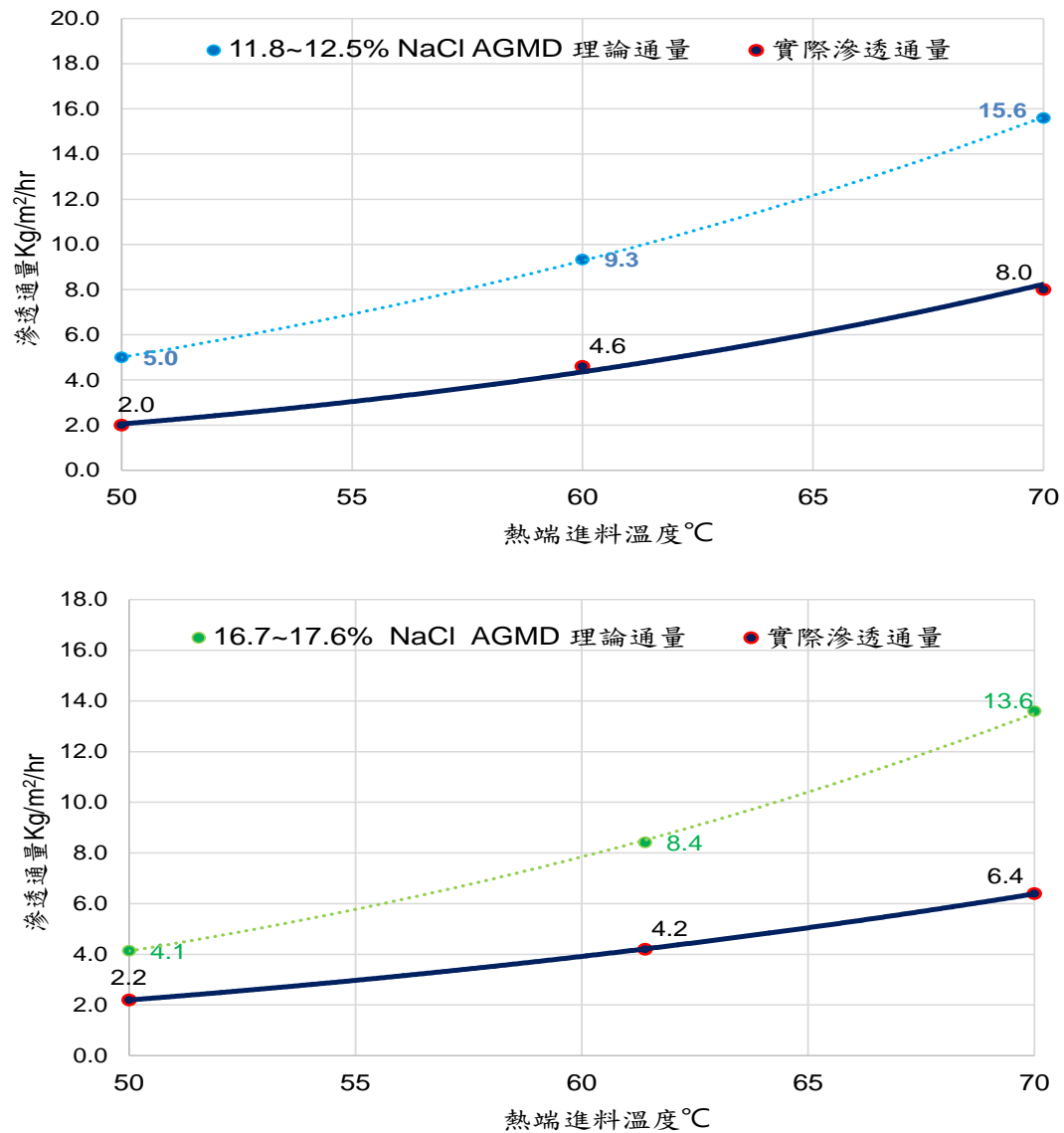


圖 5.16 中間水準與高水準含鹽量 AGMD 理論通量與實際通量



結果與討論

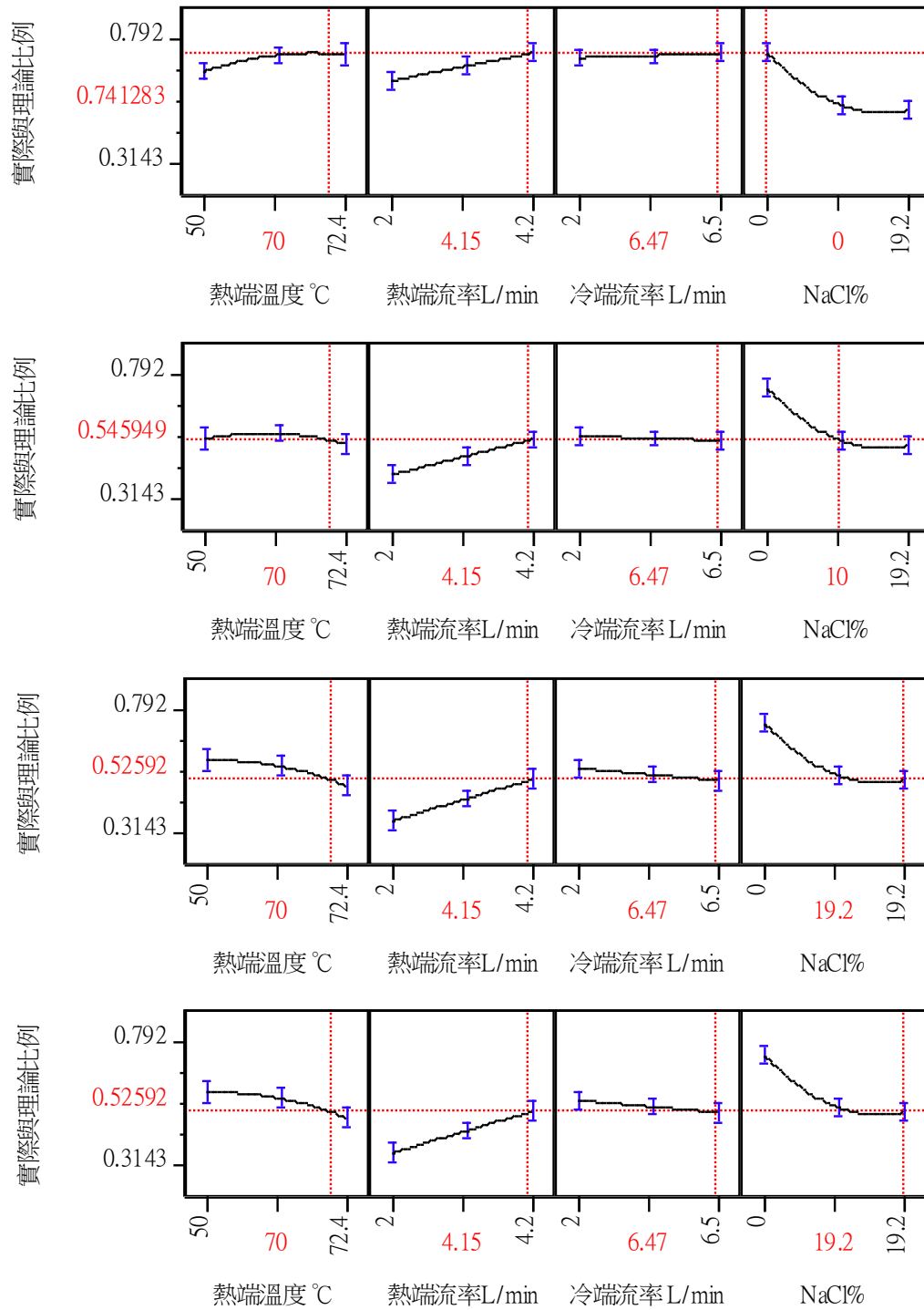


圖 5.17 含鹽量與實際通量佔理論通量比例與因子關係



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

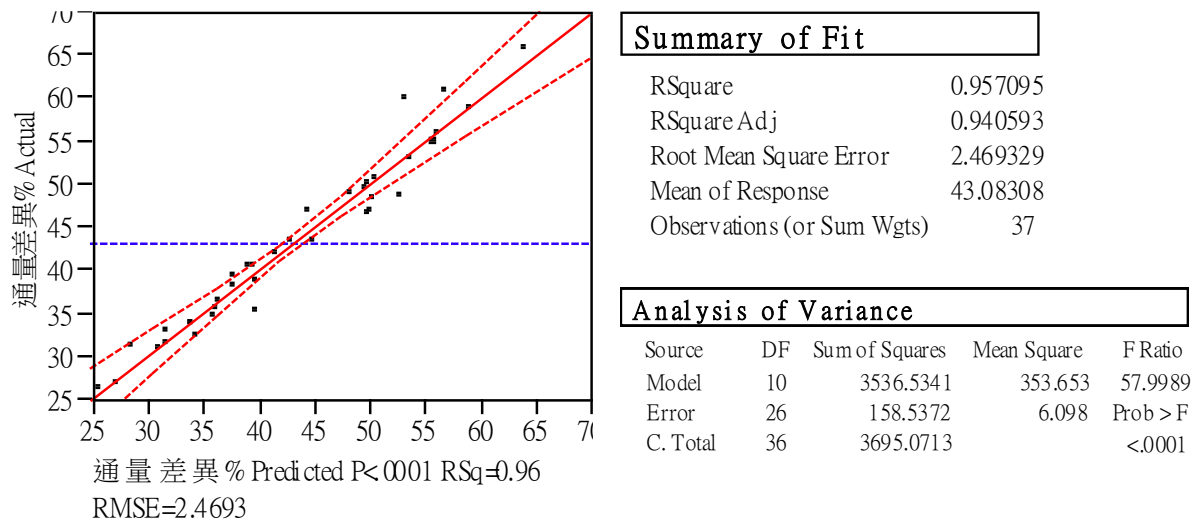


圖 5.18 理論與實際通量之差異模型與其 95%信賴區間圖

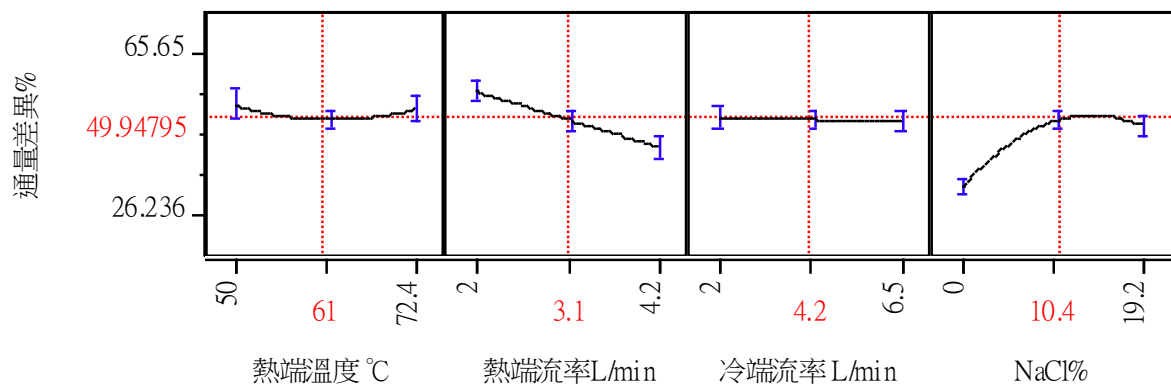


圖 5.19 通量差異與因子效應之關係圖



表 5.3 影響通量差異之重要因子判斷

Effect Tests					
Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
熱端溫度 °C	1	1	81.2433	13.3238	0.0012
熱端流率 L/min	1	1	815.3947	133.7242	<.0001
冷端流率 L/min	1	1	22.9336	3.7611	0.0634
NaCl%	1	1	1864.9603	305.8522	<.0001
熱端溫度 °C * 熱端溫度 °C	1	1	27.8664	4.5701	0.0421
冷端流率 L/min * 熱端溫度 °C	1	1	29.6537	4.8632	0.0365
NaCl% * 熱端溫度 °C	1	1	223.3615	36.6311	<.0001
NaCl% * 熱端流率 L/min	1	1	31.5862	5.1801	0.0313
NaCl% * 冷端流率 L/min	1	1	42.3481	6.9451	0.0140
NaCl% * NaCl%	1	1	221.3280	36.2976	<.0001

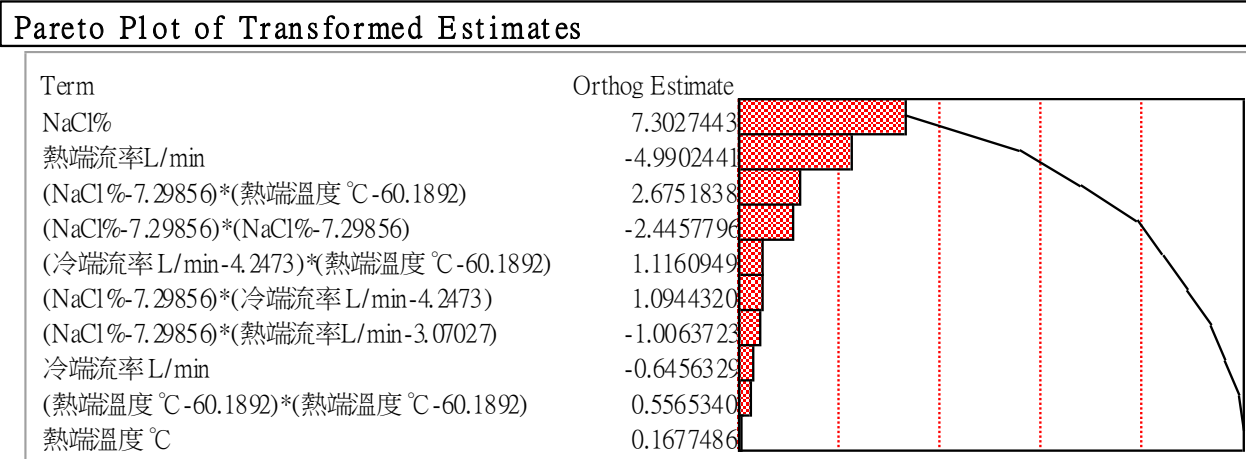


圖 5.20 影響 AGMD 理論通量與實際通量差異之因子重要度



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

5.4、針對人工含鉻廢水進行測試

本團隊利用薄膜蒸餾(AGMD)對於模擬含鉻金屬之地下水進行測試，採用膜分離法之主要優點為其能量轉化率高、裝置簡單、操作容易、易控制、分離效率高。但缺點即為投資大、運行費用高、薄膜的壽命短。然而薄膜蒸餾其主要優點為可用於回收附加值高的物質，如金等。

本研究先以五因子兩水準之解析度 3 之重要因子篩選實驗進行測試如表 5.4，結果顯示在該五因子之高低水準變化條件下只有進料液之鉻濃度以及進料液氯離子濃度為影響重金屬鉻去除率之重要因子，因此再針對進料液鉻濃度以及進料液氯離子濃度分別擴大濃度變化範圍採反應曲面規劃之中央合成設計(Central Composite Design)分別進行以下測試並得到以下結果。

表 5.4 五種實驗因子及高低水準

Number of Experiment	Pattern	Cr Concentration of Feed (ppm)	Cl ⁻ Concentration of Feed (ppm)	Temperature of Feed (Celcius)	Flow rate of Feed (L/min)	Flow rate of Cooling water (L/min)
1	++	1000	21000	70	2	2
2	0a	500	0			
3	0	500	10500			
4	0	500	10500			
5	0A	500	21000			
6	A0	1000	10500			
7	+-	1000	0			
8	---	10	0			
9	a0	10	10500			
10	++	10	21000			

Summary of Fit

RSquare	0.985851
RSquare Adj	0.968164
Root Mean Square Error	0.000381
Mean of Response	0.99781
Observations (or Sum Wgts)	10

Analysis of Variance

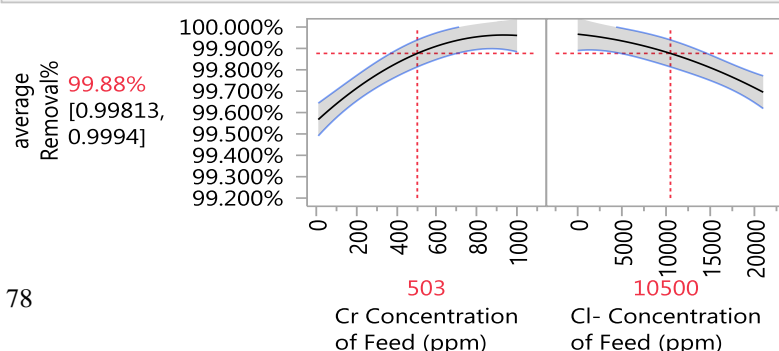
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	5	0.00004043	8.0867e-6	55.7402
Error	4	0.00000058	1.4508e-7	
C. Total	9	0.00004101		

Prob > F
0.0009 *

Effect Tests

Source	DF	Sum of Squares	Prob > F	影響度 %
Cr Concentration of Feed (ppm)	1	0.00002340	0.0002*	56.7%
Cl ⁻ Concentration of Feed (ppm)	1	0.00001104	0.0010*	26.6%
Cr Concentration of Feed (ppm)*Cr Concentration of Feed (ppm)	1	0.00000300	0.0104*	7.0%
Cr Concentration of Feed (ppm)*Cl ⁻ Concentration of Feed (ppm)	1	0.00000231	0.0163*	5.3%
Cl ⁻ Concentration of Feed (ppm)*Cl ⁻ Concentration of Feed (ppm)	1	0.00000049	0.1395	0.8%

Prediction Profiler





結果與討論

Contour Profiler

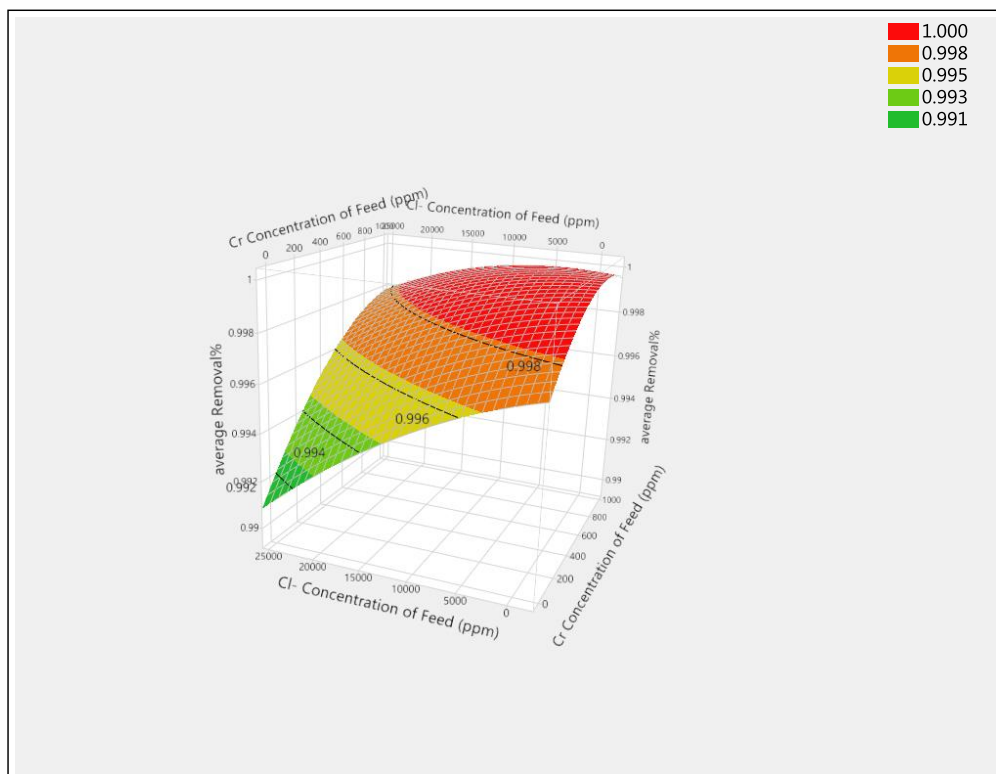
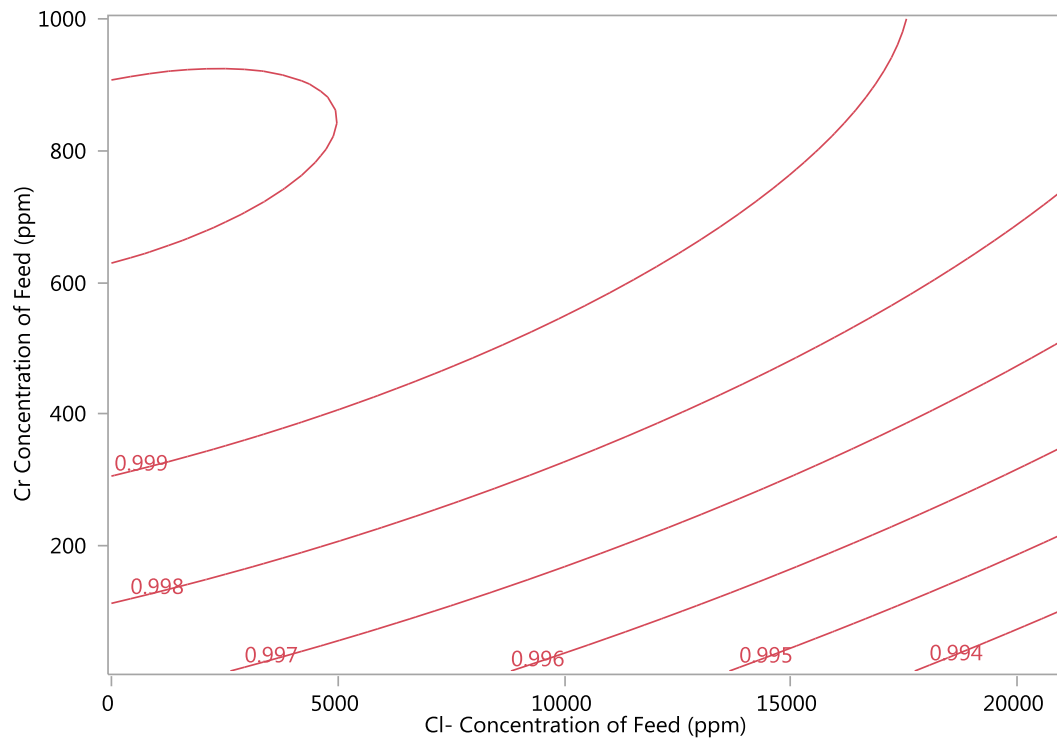


圖 5.21 反應曲面法



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

由表 5.4 五種實驗因子及高低水準所產生之反應曲面法測試結果如圖 5.21 所示。

由圖 5.22 顯示由 JMP 分析系統所設計之實驗條件中，鉻廢水的進料濃度對於去除率之影響比較明顯，因此進一步將進料濃度分為 10ppm、100ppm、500ppm、1000ppm 進行去除率的比較，發現鉻離子濃度的增加其滲透的鉻濃度會降低，這說明隨著鉻離子濃度的增加，其去除效率亦會有所提升圖 5.23 所示。

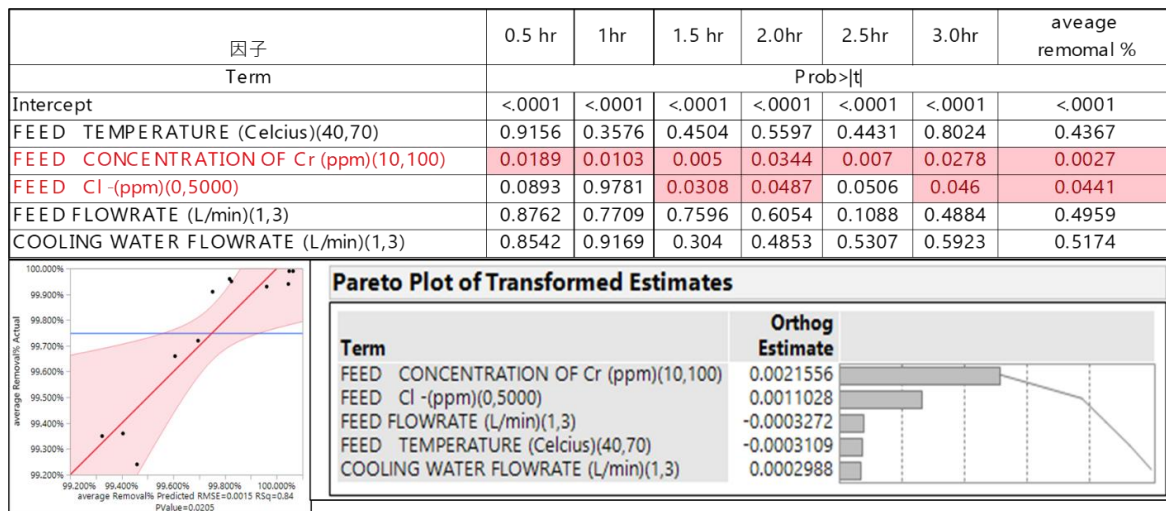


圖 5.22 各階段相關性平均分析

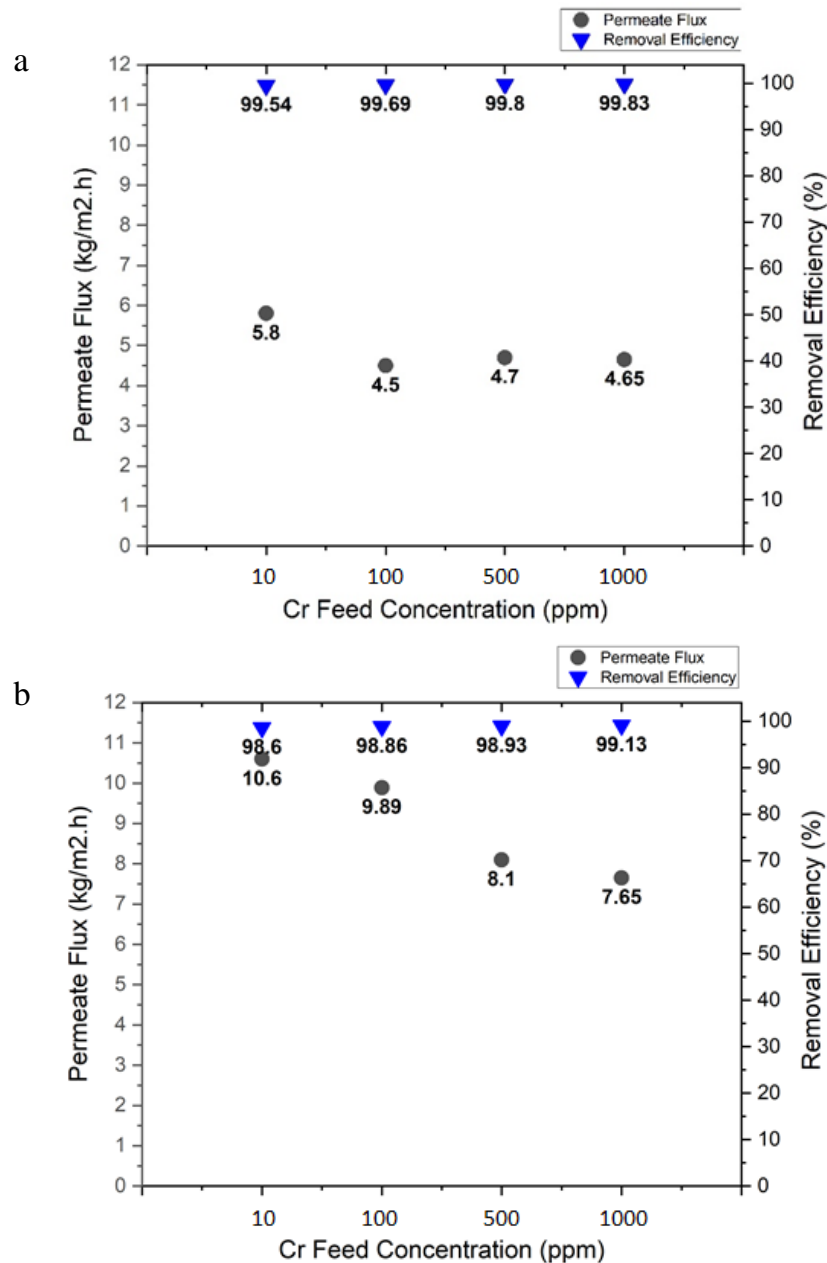


圖 5.23 進料鉻濃度(無氯離子之影響)對去除率之影響比較圖(a)進料量為 2L/min(b)進料量為 4L/min

由圖 5.23(a)發現進料鉻濃度的增加且進料量為每 2L/min 時可發現通過 AGMD 系統後的鉻去除率均可達至 99.95% 以上且滲透通量較小，反觀由圖 5.23(b)進料量提升為 4L/min 時期滲透通量較大且較為不穩定，於高濃度且高流速之條件下可發現其去除效率及滲透通量之情形較佳。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

由圖 5.22 可發現到由 JMP 分析系統所設計之實驗條件中，其鉻廢水的氯離子濃度對於鉻的去除率之影響為第二顯著，因此進一步將氯離子濃度分為 0ppm、5000ppm、10500ppm、21000ppm 進行去除率之比較在搭配不同的進料量進行兩種實驗，比較結果如圖 5.24 所示。

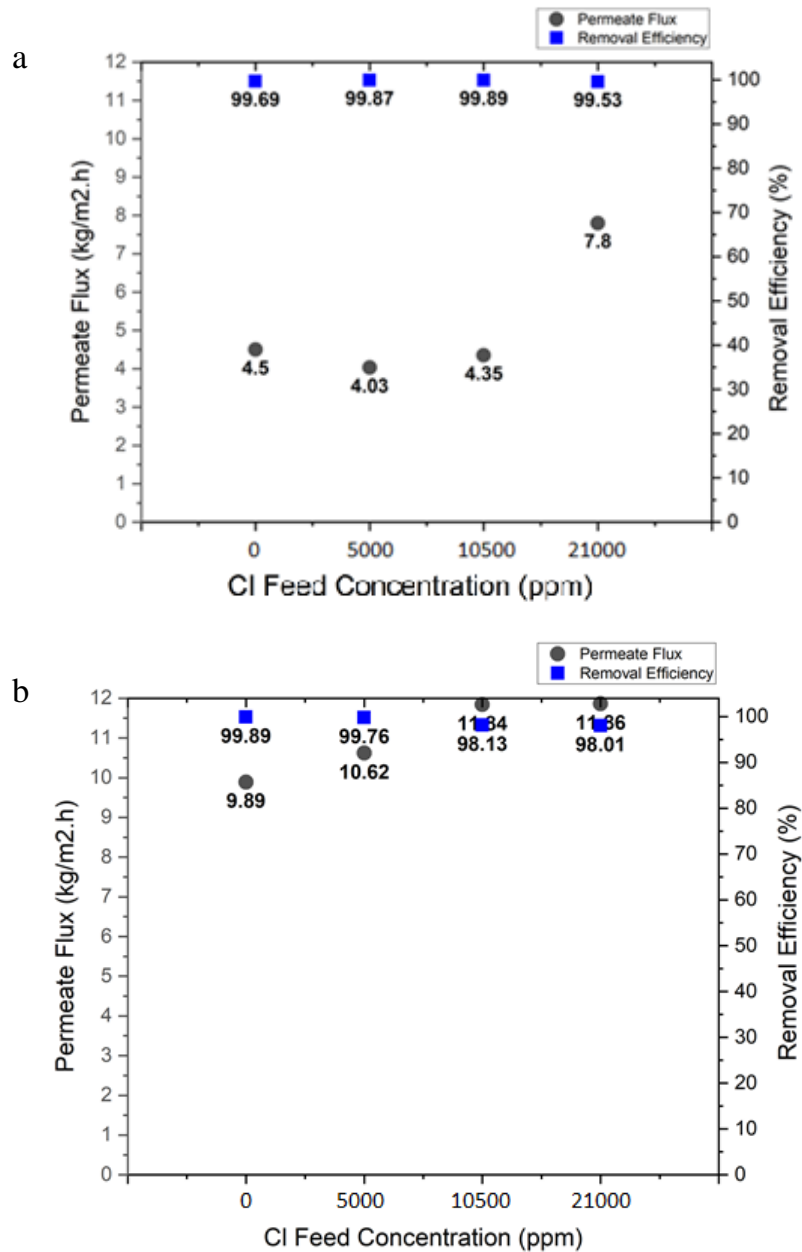


圖 5.24 氯離子濃度對去除率之比較圖(a)進料量為 2L/min(b)進料量為 4L/min

由圖 5.24 發現氯離子濃度為 0ppm-5000ppm 的含鉻廢水通過 AGMD 系統後的鉻去除率略有增加，少量的氯離子能增加膜的表面張力且能抑制鉻滲透到膜中，因此少量的氯離子將有助於去除效率的提升。以 5.24(b)可發現於 10500ppm-20000ppm 的氯離子濃度下，由於會使膜表面潤溼因而導致滲透通量的增加，另外由於在高濃度的氯離子操作條件下將會使可能使膜表面產生結垢因而導致膜壽命的縮短。



由 JMP 所設計之實驗數據中均可發現含鉻廢水流入 AGMD 系統後之 30 鐘時的去除率均能達至 99% 以上，顯示薄膜蒸餾法(AGMD)對於處理鉻金屬污染物時有相當良好的去除效果。

從圖 5.22 可得知於鉻廢水藉由薄膜蒸餾(AGMD)去除鉻之主要變因有進料端之鉻濃度以及氯離子之濃度，因此後續本團隊亦將此兩種變因透過 JMP 系統再次針對進料端之鉻濃度及氯離子濃度進行分析，其餘皆為控制變因如：進料端溫度為 70°C、進料端流量為 2 及 4L/min。

表 5.5 兩種實驗因子及高低水準

Pattern	Cr Feed (ppm)	Cl Feed (ppm)	Feed Temperature (°C)
++	1000	21000	70
0a	500	0	70
0	500	10500	70
0	500	10500	70
0A	500	21000	70
A0	1000	10500	70
+-	1000	0	70
--	0	0	70
a0	0	10500	70
-+	0	21000	70

Alsahy 等人的研究中指出了氯離子濃度對於膜的影響，當將水溶液中的鹽度提升至 15g/L 時，膜的滲透水量將會降低 4-7%。而當鹽度提升至 >80g/L 時，即會出現滲透通量下降之趨勢。於高濃度中可能會使膜表面產生濃度極化現象從而降低滲透通量。關於 Antoine 的文章中提及，進料溫度的升高使蒸氣壓升高，從而導致驅動力提高。此外，如劉等人報導，在較高的進水溫度下進水將會使粘度降低，因此會導致邊界層厚度變薄和溫度極化係數降低，從而增加了滲透水通量。

圖 5.25 透過 JMP 分析高氯離子以及高進流濃度對鉻去除率的影響，結果顯示高氯離子濃度的變化，對於鉻的去除效率影響較大，如圖 5.25 所示。氯離子濃度的影響



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

亦有其平衡點，具數據結果顯示氯離子濃度的影響有一個臨界點，小於臨界點隨著氯離子的增加鉻的去除效率將會提升。然而大於臨界點隨著氯離子濃度的增加，則會降低鉻的去除效率。主要原因可能為少量的氯離子增加了膜的表面張力並且抑制了鉻滲透到膜中，相反，大量的氯離子將會導致沉澱的增加及潤濕膜的可能性，因此鉻反而更容易滲透到膜中，以致於去除鉻的效率下降。

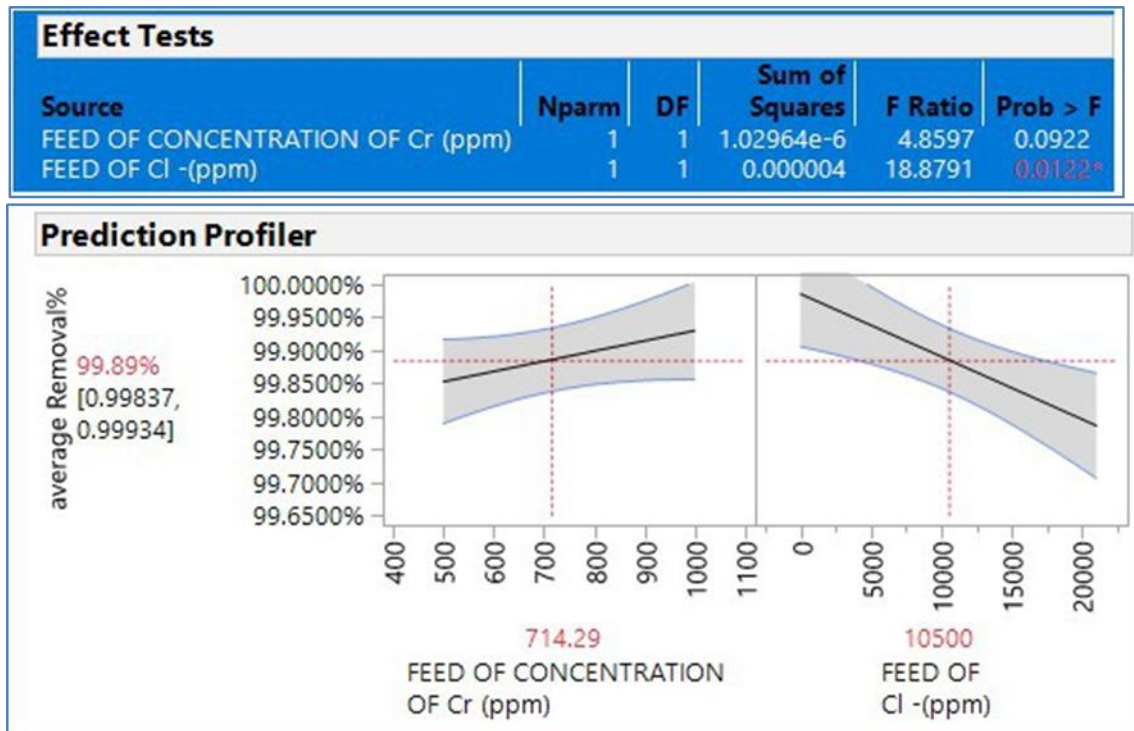


圖 5.25 針對 JMP 系統中的進料端鉻濃度及氯離子濃度對鉻廢水去除效率之關係

本團隊選擇了五種不同的進料溫度以研究進料溫度對滲透通量和去除效率的影響。於本章中我們研究了五種進料溫度（40、50、60、70、80℃）的影響。

如圖 5.26a 所示。結果表明，當進料溫度從 40℃ 升高至 80℃ 時其滲透通量亦會隨著溫度的增長而增加。進料溫度的提升會導致許多的水蒸氣壓因此蒸氣壓亦會跟著提升，最終使膜上的傳質驅動力增加。

進料溫度的提升將導致滲透通量提高，隨著鉻濃度的增加對傳輸通量而言亦會相對的增加。除此之外，在較高的溫度下進料液的粘度會隨之降低，從而導致邊界層厚度降低且溫度的極化係數更小。



結果與討論

進料溫度的增加降低了膜的疏水性，因此對於膜的潤濕性是極有利的。反之進料流量的減少和 Cl 濃度的增加會增加膜的結垢機會，同時在較高的進料溫度下亦會出現濃度極化，如圖 5.26b 所示。

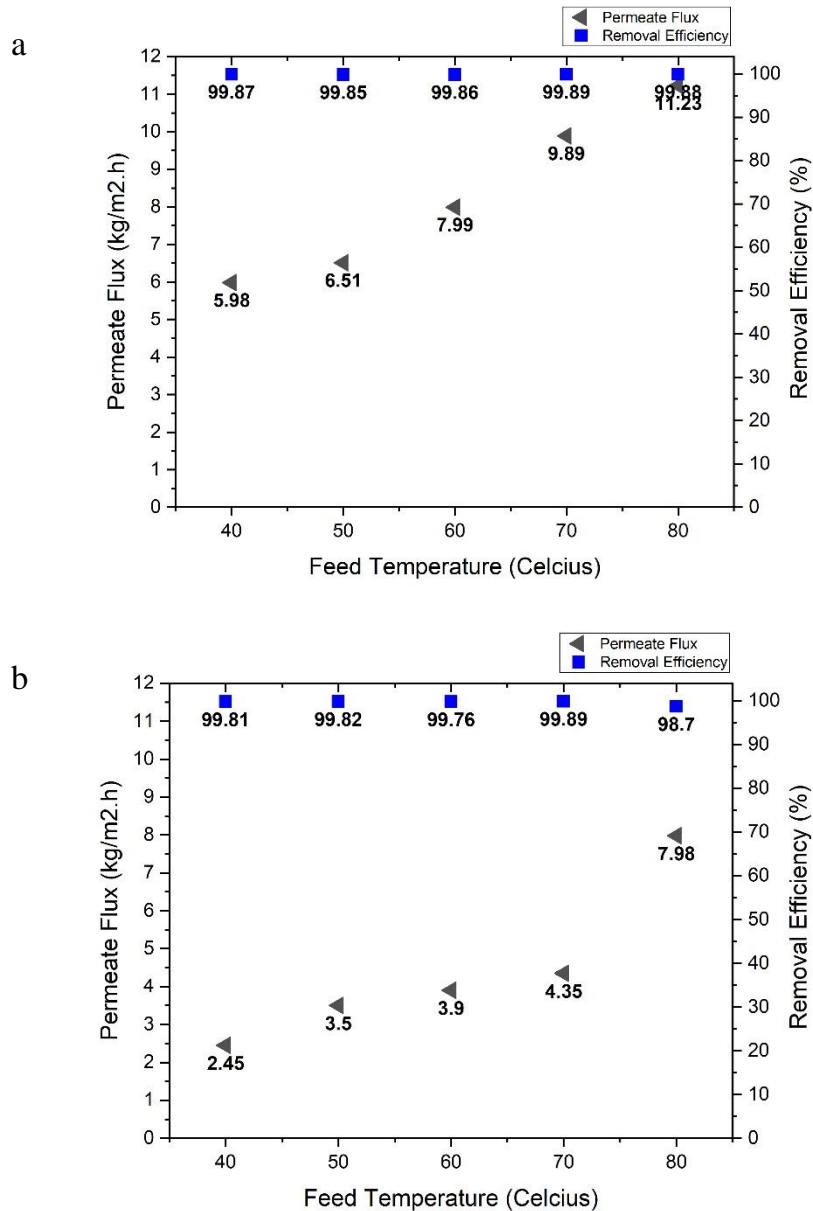


圖 5.26 溫度對進料濃度為 100ppm 的鉻廢液影響且進料量皆為 4L/min(a)鉻離子濃度為 0ppm(b)鉻離子濃度為 10500ppm



以薄膜蒸餾法進行重金

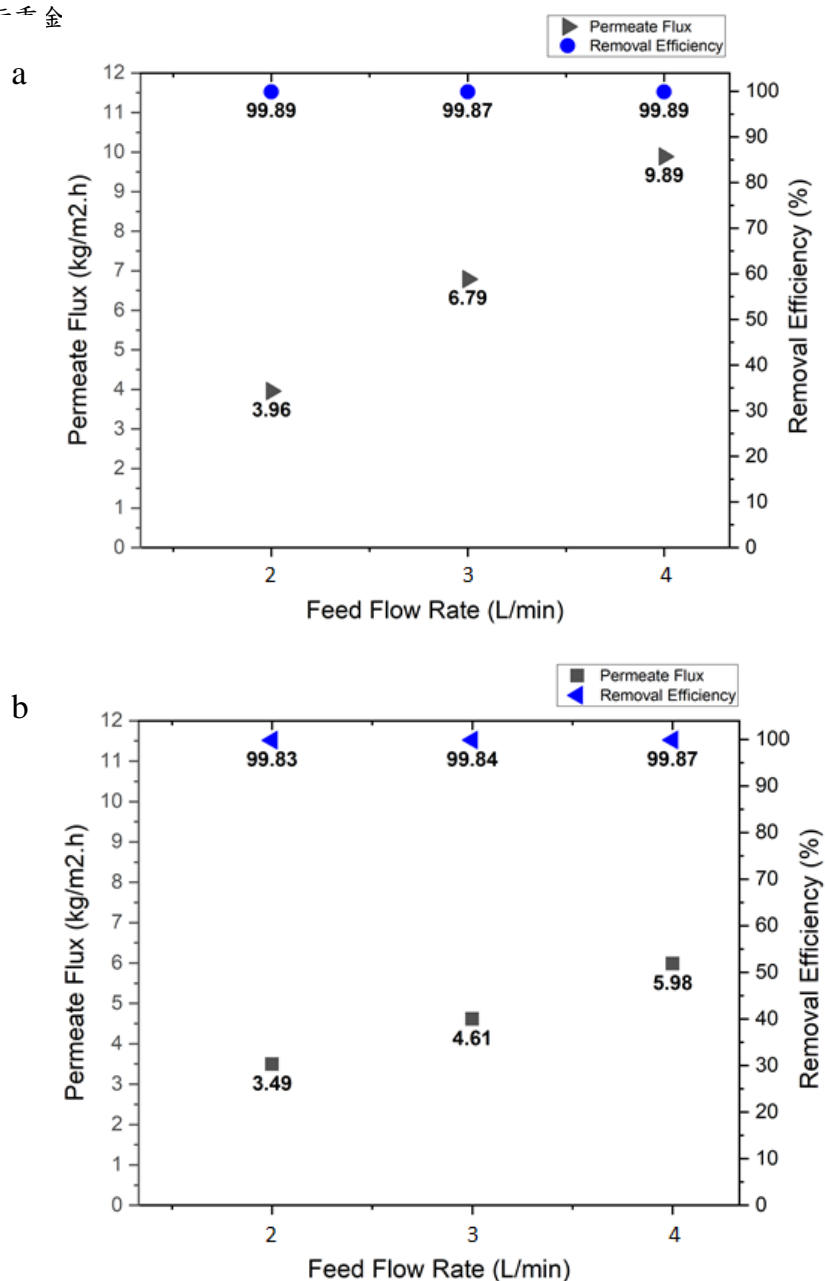


圖 5.27 進料流量的增加對於鉻廢液 100ppm 影響(a)70°C (b)40°C

為了研究進料流量對滲透通量和去除效率的影響，因此選擇了三種不同的進料流量進行實驗。

較高的進料流速可以降低膜的結垢率並使通量隨時間的下降至最小化，且進料流量的增加等於雷諾數的增加，將會導致膜進料表面上的厚度的減少，從而改善了通過膜的溫度梯度亦能優化傳熱係數如圖 5.27 所示。



結果與討論

從上述發現單一鉻廢水在 AGMD 中可得到良好的去除效率，因此本團隊想了解含多元金屬之組合廢水在 AGMD 系統下是否會有互相抑制的作用，因此團隊配置含鎳、銅、鉻的組合廢水進行測試，其去除效率如圖 5.28 所示，結果顯示三種金屬於 AGMD 下去除效率接近為百分之百。

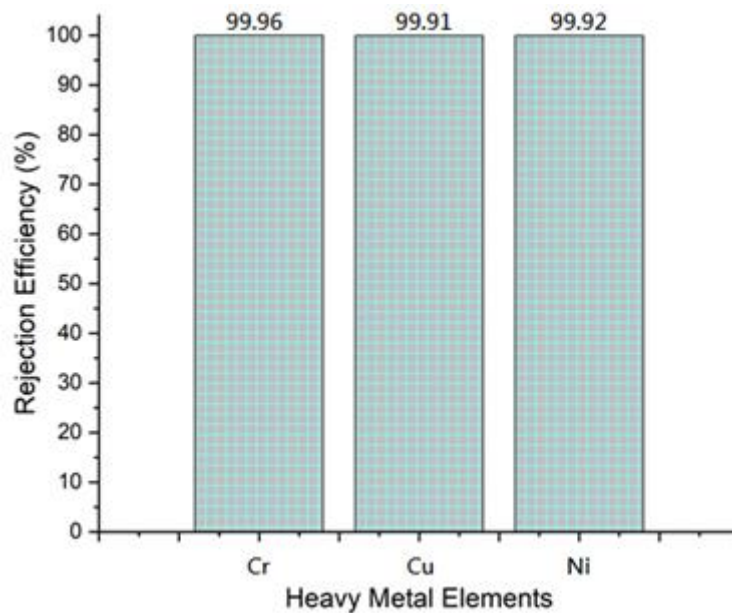


圖 5.28 利用最佳參數對於鎳、銅、鉻等金屬去除效率之顯示



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

5.5、實場廢水之測試

本團隊利用 JMP 統計分析系統針對通量進行測試及人工鉻廢水之測試實驗後，發現通量測試中其溫度越高產水效率則越好，於人工鉻廢水之實驗中發現氯離子濃度以及進料端之樣品濃度對於薄膜蒸餾系統(AGMD)鉻的去除效率具有一定的相關性，透過 JMP 系統為我們設計的實驗中得到最佳之參數組合。

為進一步了解 AGMD 對於實場含鉻廢水的去除效果，本團隊前往收集含鉻廢液進行實驗，並且將薄膜蒸餾的時間拉長至 5 小時，以了解 AGMD 未來於實場或土壤地下水整治中之可行性。

本團隊於最後測試中取樣於三家含鉻實場廢水進行測試，A、C、E 為進流水 B、D 是出流水，此次時廠廢水測試是以 JMP 中的最佳參數作為實驗條件，實驗樣品以 A、B、C、D、E 做為測試，樣品廢水濃度及去除效率如表 5.6 所示，實驗數據如圖 5.29 所示。

表 5.6 樣品廢水背景濃度及去除效率

樣品項目 樣品編號	平均鉻濃度 ppm	滲出液鉻濃度 ppm	去除率
樣品 A	10695	22	99.80%
樣品 B	206	13	92.54%
樣品 C	8.9	3.4	47.00%
樣品 D	1.5	0.8	46.61%
樣品 E	20983	1.6	99.99%



結果與討論

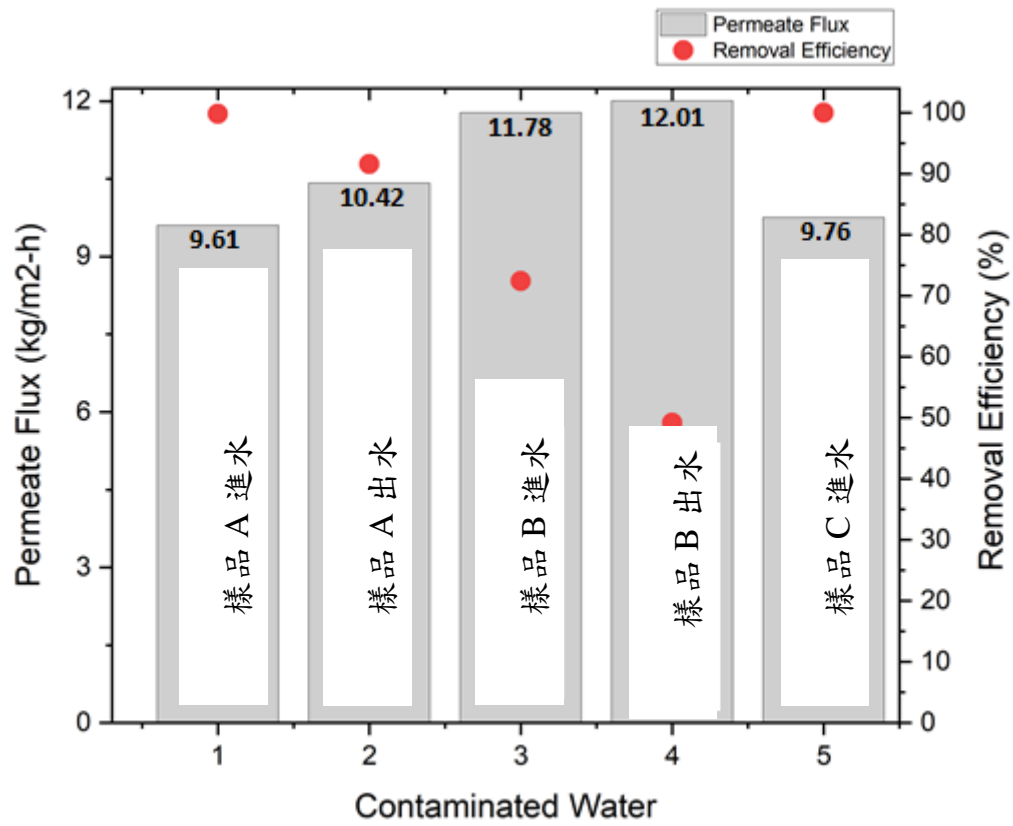


圖 5.29 含鉻實廠廢水透過薄膜蒸餾的去除效率



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

於上述表 5.6 可發現 A、E 樣品相較於 C、D 而言屬於高濃度廢水，其對於鉻廢水中鉻的去除效率皆達至 99.8% 以上，中濃度的 B 廢水去除效率亦可達 92.54% 低濃度的 C、D 廢水其去除率僅為 46% 左右，因此發現在實廠廢水中鉻的進料濃度對於鉻的去除效率影響更加明顯，此現象亦與 JMP 系統所分析的數據相吻合。

實廠廢水因在製程中加入許多藥劑相較於人工所條配的單一含鉻廢水來說，影響去除效率的變因可能更多，需進一步探討。

薄膜蒸餾技術之成本效益分析

薄膜蒸餾技術經過多年研究後，其在學術的基礎之上以有商品化之潛力，經過長時間在已建立之模場上進行測試，最終結果證實薄膜蒸餾技術可高效能處理現地工業廢水，且相較傳統技術而言較具競爭力，此成本效益僅針對薄膜蒸餾技術產水成本分析進行探討，結果如表 5.7，由此表可發現其成本與傳統 RO 技術產水成本約 30 元/噸相近。

表 5.7 不同通量下產水成本分析(資料來源:薄膜污水處理技術商品化規劃與推廣應用)

項目	MD ₁	MD ₂	MD ₃
通量(LMH)	6	7	8.5
產水量(CMD)	200	200	200
薄膜面積(m ²)	1,389	1,191	981
系統設備(NT\$) (模組單價 1,500 元/m ²) (依系統設備及組裝成本約為模組之 2 倍)	4,166,667	3,571,429	2,941,177
資本成本(NT\$) (依據系統設備費用佔該成本之 70 %)	5,952,381	5,102,041	4,201,681
年化資本成本(NT\$/年)	697,801	598,115	492,566
電能成本(NT\$/年)	365,050	321,275	281,050
薄膜更換(NT\$)(每年更換 20 %)	416,667	357,143	294,118
操作(NT\$) (依據電能與模組更換成本約占操作及維護成本之 60%)	1,421,937	1,130,696	958,613
年產水成本(NT\$)	2,119,794	1,728,811	1,451,178
產水成本(NT\$/m ³)	29.04	23.67	19.88



結果與討論



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

六、參考文獻

- [1] 王若杰、邱卓皓、阮坤杉“廢棄物資源化--氨氮廢水、廢硫酸等先進回收技術”台積電教育訓練-資源活化與再生,2017.05。
- [2] 洪添丁,「低濃度氨氮廢水處理」,環保研討會,2013。
- [3] 張王冠,氨氮去除技術與案例,工業技術研究院,2013.09。
- [4] 黃文華, et al., 电动汽车 SOC 估计算法与电池管理系统的研究. 汽車工程, 2007. 29(3): p. 198-202。
- [5] 傅正貴,李玫,許哲彰,王俊元,"創新氨氮廢水資源化." 科學工業園區廠務技術研討會. 2016。
- [6] 98 年度土壤及地下水污染整治年報-第六章 污染改善與預防,
<https://sgw.epa.gov.tw/Upload/CMS/Misc/annual-report/98%E5%B9%B4%E5%A0%B1ch6.pdf>
- [7] 台灣工業的鉻污染, <http://resource.blsh.tp.edu.tw/science-i/content/1980/00020122/0014.htm>
- [8] 永華機械工業股份有限公司八德廠土壤及地下水污染整治計畫,
file:///C:/Users/user/Desktop/Ch05_%E6%B1%A1%E6%9F%93%E7%89%A9%E3%80%81%E6%B1%A1%E6%9F%93%E7%AF%84%E5%9C%8D%E5%8F%8A%E6%B1%A1%E6%9F%93%E7%A8%8B%E5%BA%A6.pdf
- [9] 全國環境水質監測資訊網-地下水監測法令依據,
<https://wq.epa.gov.tw/Code/Business/Statutory.aspx?Tabs=3>
- [10] 成功大學水工試驗所, <http://www.thl.ncku.edu.tw/index.php/rd-activities/technology/26-thl-home/rd-activities/technology/125-fid0306re.html>
- [11] 國內污染場址查詢-土壤及地下水污染整治網,
<https://sgw.epa.gov.tw/ContaminatedSitesMap/Default.aspx>
- [12] 淺談土壤與地下水污染(單信瑜, 交大土木),
https://cv.nctu.edu.tw/chinese/teacher/Ppt-pdf/teacher13_shan/SoilPollutant.pdf
- [13] 開發加強式現地生物整治技術處理鉻污染地下水(108, 簡志清),
<https://www.grb.gov.tw/search/planDetail?id=12839555>
- [14] 經濟部工業局, 土壤及地下水污染預防與整治技術手冊-重金屬,
<https://sgw.epa.gov.tw/Upload/CMS/Misc/manual/%E5%9C%9F%E5%A3%A4%E5%8F%8A%E5%9C%B0%E4%B8%8B%E6%B0%B4%E9%87%8D%E9%87%91%E5%B1%AC%E6%B1%A1%E6%9F%93%E6%95%B4%E6%B2%BB%E4%BD%9C%E6%A5%AD%E5%8F%83%E8%80%83%E6%8C%87%E5%BC%95.pdf>
- [15] 維基百科-鉻, <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E9%93%AC>
- [16] 膜分離法處理含鉻廢水, <https://kknews.cc/zh-tw/news/2ba3pkg.html>
- [17] 環境毒物知多少, http://nehrc.nhri.org.tw/foodsafety/toxfaq_detail.php?id=49
- [18] Ashrafizadeh, S. N. and Khorasani, Z., “Ammonia removal from aqueous solutions using hollow-fiber membrane contactors” Chemical Engineering Journal 162 (2010) 242–249
- [19] Chafidz, A., Kerme, E. D., Wazeer, I., Khalid, Y., Ajbar, A., and Al-Zahrani, S. M., Design and fabrication of a portable and hybrid solar-powered membrane distillation system, J.



- Cleaner production 133 (2016) 631-647
- [20] Chen, S.X., et al., Modelling of lithium-ion battery for online energy management systems. IET Electrical Systems in Transportation, 2012. 2(4)
- [21] Drioli, E., A. Ali, F. Macedonio, Membrane distillation: Recent developments and perspectives, Desalination 356 (2015) 56–84
- [22] Elzahaby, A. M., Kabeel, A. E., Bassuoni, M. M., Elbar, A. R. A., Direct contact membrane water distillation assisted with solar energy, Energy Conversion and Management 110 (2016) 397–406
- [23] Gibb, D., et al., Process integration of thermal energy storage systems – Evaluation methodology and case studies. Applied Energy, 2018. 230: p. 750-760.
- [24] Ho, W.S., Poddar, T.K., New membrane technology for removal and recovery of chromium from waste waters. Environ. Prog. 20:2001, p. 44-52.
- [25] Ho, W.S., Wang, B., Neumuller, T.E., Roller, J., Supported liquid membranes for removal and recovery of metals from waste waters and process streams. Environ. Prog., 20: 2001, p. 117–121
- [26] Liu, D., et al., On-line life cycle health assessment for lithium-ion battery in electric vehicles. Journal of Cleaner Production, 2018. 199: p. 1050-1065.
- [27] Macedonio, F., E. Drioli, A.A. Gusev, A. Bardowe, R. Semiatf and M. Kurihara, Efficient technologies for worldwide clean water supply. Chemical Engineering and Processing 51 (2012) 2–17
- [28] Pei, L., et al., Online peak power prediction based on a parameter and state estimator for lithium-ion batteries in electric vehicles. Energy, 2014. 66: p. 766-778
- [29] Shim, W. G., He. K., Gray, S. and Moon, I. S.” Solar energy assisted direct contact membrane distillation(DCMD) for seawater desalination”, Separ & Puri. Technol.,143(2015)94-104
- [30] Shuo, P., et al. Battery state-of-charge estimation. in Proceedings of the 2001 American Control Conference. (Cat. No.01CH37148). 2001
- [31] Suarez, F., Ruskowitz, J. A., Tyler, S. W. and Childress, A. E.,” Renewable water: Direct contact membrane distillation coupled with solar ponds, Applied Energy, 158, (2015)532-539
- [32] Ulbricht, M., Schneider, J., M. and A. Sengupta, “Ammonia Recovery from Industrial Wastewater by TransMembrane ChemiSorption”, Chemie Ingenieur Technik 2013, 85, No. 8, 1259–1262
- [33] Vecino, X., Bhushan, M. R., Gibert, O., Valderrama, C., Cortina, J. L., “Liquid fertilizer production by ammonia recovery from treated ammonia-rich regenerated streams using liquid-liquid membrane contactors”, Chemical Engineering Journal, 2018
- [34] Watrin, N., B. Blunier, and A. Miraoui. Review of adaptive systems for lithium batteries State-of-Charge and State-of-Health estimation. in 2012 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC). 2012
- [35] Winter, D., Koschikowski, J. and Wieghaus, M., Desalination using membrane distillation: Experimental studies on full scale spiral wound modules, J. Membr. Sci., 375, 104-112





附錄一

附錄一 109 年度專案成果績效自評表



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案
109 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：109 年 11 月 03 日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他		
申請機構系所	中原大學	專案主持人	王雅玢
專案名稱	以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 期末		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於欄位中。

(一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半 年達成率	備註 (說明未達成原因或 學術產出發表名稱)
A 學術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	0	0	0		
		(2)研討會論文	1	0	0	1	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0	1	
		(2)研討會論文	0	0	0		
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0	0	0		
		(2)研究報告	1	0	1		
	4.專著 (本數)		0	0	0		
	5.辦理學術 會議(場數)	0	0	0	0		
		0	0	0	0		
		0	0	0	0		
B 人 才 培 育	6.研發改良 技術(項數)	0	0	0	0		
		0	0	0	0		
	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2		
		(2)博士	0	0	0		
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	1	1	1		
		(2)跨機構團隊	0	0	0		
9.其他指標 (請自行命名)		(3)形成研究中心	0	0	0		
		(4)形成實驗室	1	1	1		
		(請自填)					



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

三、請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。（簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500字為限）

本計劃案所發展之薄膜蒸餾系統，相較於離子交換法、逆滲透法、電透析法，成本更低且具有長遠意義上的實用性和可發展性，因此未來本團隊將據此為基礎發展成本較低廉且使用再生能源之太陽能電板結合薄膜蒸餾設備，該處理技術將為整治受重金屬污染之地下水提供新的思路。

目前世界各國針對薄膜蒸餾(membrane distillation, MD)技術正在積極研發當中，薄膜蒸餾設備簡單，主要為利用進料端與出料端溫差所導致之蒸氣壓差形成動力驅使進料端之水成為水蒸汽並透過薄膜到出料端，其物質去除率接近 100%，如能搭配可再生能源如廢熱、太陽光熱等，則可大幅降低操作費用，僅為傳統 RO 處理之 40%，極具競爭力。



附錄二 申請計畫書審查意見回覆對照表



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



行政院環境保護署

「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

■申請計畫書 □期中報告

□期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	109 年度	計畫類型	■ 研究型 □ 模場型
計畫類別	■ 整治 □ 調查 □ 其他		主持人：王雅玢 教授
計畫名稱	以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一：			
1. 主持人與計畫執行團隊		1. 主持人與計畫執行團隊	
(1) 主持人的學術研究能力與技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本專案計畫。		(1)(2)(3)謝謝委員肯定，團隊將戮力完成本計畫研究，以期研究成果未來可實行於汙染地下水整治之用。	
(2) 主持人近五年的研究成效與(或)土水污染技術發展績效佳。			
(3) 主持人與計畫執行團隊的學術研究能力與(或)土水污染技術發展能力佳，其專業能力足以勝任本計畫。			
2. 送審的專案計畫價值、意義與專案計畫的可行性		2. 送審的專案計畫價值、意義與專案計畫的可行性	
(1) 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治等相關工作之推動具有貢獻。		(1) 謝謝委員肯定，團隊將戮力完成本計畫研究，以期研究成果未來可實行於汙染地下水整治之用。	
(2) 由計畫申請書內的成果績效自評表可推知，本專案所預估的成果與績效對土水污染整治具有貢獻，但確切的成果仍有待於未來的執行成果中加以詳細說明。		(2) 謝謝委員肯定，團隊將戮力完成本計畫研究，並於未來的執行中說明研究成果，以期研究成果未來可實行於汙染地下水整治之用。	
(3) 本專案計畫書撰寫具體，所研擬的		(3) 謝謝委員意見，未來實場之實際應用性	



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

<p>研究方法(流程)可行。研究成果於未來實場的實際可能應用性則未具體說明(確切的應用性有待執行成果中加以明確說明)(本計畫應屬 P&T 系統, 相關操作參數建議說明)(操作參數、適用條件、限制因子與效益...等等, 建議討論)。</p> <p>(4) 本專案計畫書中對相關文獻蒐集與整理尚完整。主持人對國內外本研究領域的發展現況了解。</p> <p>(5) 本專案計畫的執行期限合理, 計畫書中對執行的預期成果也已說明。</p> <p>(6) 本專案計畫非屬延續性計畫。</p>	<p>將於執行計畫期間評估並於計畫成果中說明。關於操作參數將以溫度以及進料量為主, 詳述於第四章研究方法及步驟中。</p> <p>(4) 謝謝委員肯定, 團隊透過參考文獻協助本計畫之進行, 並於計畫期間持續掌握本研究計畫之執行成果。</p> <p>(5) 謝謝委員肯定, 團隊將努力掌握執行期程並持續掌握本研究計畫之執行成果。</p> <p>(6) 謝謝委員意見。</p>
<p>委員二：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 計畫書內容完整、目標、期程明確, 有關前期審查意見亦已補充說明。 2. 研究團隊具備薄膜廢/污水處理專業背景, 適合研發計畫需求。 3. 模組設計期程設定為 6 個月, 建議適度縮短, 避免實際測試與數據分析時間不足。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員肯定, 團隊將努力掌握執行期程並持續掌握本研究計畫之執行成果。 2. 謝謝委員肯定, 團隊將戮力完成本計畫研究, 以期研究成果未來可實行於污染地下水整治之用。 3. 謝謝委員意見, 將依照委員意見縮短設計期成為 3 個月, 提供較充足之時間進行實際測試與數據分析。
<p>委員三：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 設置薄膜蒸餾模場、流力參數及溫度控制為關鍵, 執行步驟說明具體, 惟未說明穩定性控制方法。 2. 溫度影響分析方法, 未具體說明。 3. 進料量影響效應以統計分析為之, 欠缺學理基礎分析。 4. 主持人及協同主持人分工明確。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員意見, 本團隊已有多數設計薄膜蒸餾模廠經驗, 於過去執行其他研究過程中, 設置之模廠均能依設計參數進行操作。 2. 謝謝委員意見, 本團隊將就出流水隻銻金屬濃度以及滲透量分析溫度之影響。 3. 謝謝委員意見, 本研究為應用測試, 因此包含溫度以及進料量之影響的確僅有統計分析, 並視測試結果提出建議參數。 4. 謝謝委員肯定, 團隊明確分工完成本計畫研究, 以期研究成果未來可實行於污染地下水整治之用。



附錄二

<p>委員四：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本計畫宜注意能耗問題，現在都強調綠色整治。 2. 應對成本效益作評估。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員意見，本計畫執行之目的即為擬利用太陽能作為薄膜蒸餾之動能，發展之方向即為了解決 RO 耗能的問題。 2. 謝謝委員意見，本計畫將於研究成果中進行成本效益評估，以期研究成果具可實行之經濟效益。
<p>委員五：</p> <p>已就本人初審意見詳實回答，無進一步意見。</p>	<p>謝謝委員肯定，團隊將戮力完成本計畫研究，以期研究成果未來可實行於污染地下水整治之用。</p>
<p>委員六：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. (三)消耗性器材及主要費用-基本資料表與經費資料細項不一致，請確認(基本資料表為 908,637 元，經費資料細項為 734,000 元)。 2. p.52(一)人事費-協同主持人月支酬金建議編列以 10,000 元為限。 3. p.55(一)人事費-兼任助理月支酬金有誤，依徵求書規定大專院生月支酬金以 6,000 元為限。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員意見，消耗性器材及主要費用-基本資料表與經費資料細項數字誤植，已依照本次核定經費調整為一致。 2. 謝謝委員意見，協同主持人月支酬金已調整為 10,000 元整。 3. 謝謝委員意見，兼任助理月支酬金已調整為 6,000 元整。



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



附錄三 期中報告書審查意見回覆對照表



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告

☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回復對照表

計畫年度	109 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它	主持人：	王雅珍 NO：C4
計畫名稱	以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一</p> <p>(一)目前反應機制對目標污染物去除率，建議歸納：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 薄膜蒸餾模組反應機制？定性/定量探討？ 2. 最佳化及最大化操作條件？影響因子？關鍵參數必要條件？耗能與成本評估？ <p>(二)、除測試摻配之廢液，必要時可評估真實地下水。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 重金屬污染地下水之場址(地下水含鉻污染之濃度範圍區間以高濃度或中低濃度為主)，藉此測試倘相同薄膜蒸餾技術在高濃度廢液效果顯著，實務中低濃度廢液處理效果？ 2. 實務重金屬污染地下水(可能非單一重金屬項目鉻)，必要時可評估其它重金屬項目檢視成效。 <p>(三)必要時可多做幾重複(組)。</p> <p>(四)該反應機制模組實場之實際應用性？另如何與物聯網、太陽能綠電設備搭配？</p>		<p>謝謝委員的建議。針對各問題回覆如下：</p> <p>(一) 依建議歸納薄膜蒸餾模組對目標污染物去除之反應機制等如下：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 其機制係利用水本身之表面張力以阻擋水中非揮發性離子通過多孔疏水性薄膜，並利用薄膜兩側溫差所產生之蒸氣壓差來產水，以淨化受重金屬污染地下水有關去除率之定性/定量研究。 2. 初步設計 5 因子 2 水準實驗與因子分析，可藉由不顯著因子去選擇較經濟之操作條件，例如本研究應選擇進水溫度高、進水及冷却水流率低之操作條件，而對顯著因子則視需要找出限制條件以了解因果關係並作為最後最佳化操作範圍所需之耗能與成本評估之依據。 <p>(二)、後續實驗會針對真實地下水進行測試。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 目前針對 10, 50, 100ppm 的配置廢水進行測試，其去除率皆可達 99% 以上。 2. 由初步實驗找到最佳參數組合後，後續進行實際地下水測試時，將一並評估各金屬之去除效果。 <p>(三)各組實驗都進行二次以上重複測試。</p> <p>(四)MD 此模組可使用於現地處理，藉由水質物聯網與利用太陽能綠電提供進流水樣維持一定溫度以達良好去除率。</p>	
<p>委員二</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 期中報告對計畫執行現況、研究流程及方法已具體說明。 2. 本計畫的後續執行工作項目及內容已於期 		<p>謝謝委員的建議，計畫持續努力中。</p>	



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

<p>中報告 p.65 中說明。</p> <ol style="list-style-type: none"> 計畫執行進度與預定進度大致相符(已建構實驗模組)。 本報告書中並未說明計畫執行的困難點，本計畫的執行進度並無落後。 期中報告顯示本計畫的研究內容與計畫目標相符(高效離子阻擋率)。 期中報告中所提出之討論與建議具體(期中報告中說明:”...薄膜蒸餾試驗模組對模擬含鉻地下水有非常優秀的處理效果...”) 因為計畫才剛執行，本期中報告尚未能顯示出整體的研究成果是否符合原預期成果。 因為計畫才剛執行，本期中報告尚未能顯示具體的學術產出。 本計畫有研究生參與，研究生參與研發可培育土水污染領域的相關人才。 因為計畫才剛執行，研發的成果是否能獲得專利或是有技術轉移的可能，目前尚無法評估。 本計畫與土水污染領域的發展有關，當符合政策發展。 期末報告中建議說明：本研究成果的實務應用性與可能操作方式(例如：適用 P&T...等)。 	
<p>委員三</p> <ol style="list-style-type: none"> 背景資訊說明清楚，進度符合期中驗收標準。 此方法具有實用性，請於期末報告中詳述成本分析。 	<p>謝謝委員的建議，期末報告將呈現成本分析結果。</p>
<p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> 完成薄膜蒸餾系統模組。 建議能採集實場現地污染之地下水進行操作比較。 建議期末能增加成本效益探討，以利後續評估。 工作進度甘特圖，建議註明預定查核點。 	<p>謝謝委員的建議。 後續實驗將會針對真實地下水進行測試，並呈現成本分析結果。</p>
<p>委員五</p>	<p>謝謝委員的建議。</p>



附錄三

<ol style="list-style-type: none">1. 期中進度似乎稍落後，請加速。2. 章節 5-1 測試中，濃度在一小時內劇減，實驗數據應可再補做 0.5 小時，或者 20 與 40 分鐘，以找出最佳且省能源之操作條件。3. 初步成本效益為何？	<p>目前實驗正加速進行中，且在測試時，增加 0.5 小時的測試條件，期末報告將呈現成本分析結果。</p>



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



附錄四 期末報告書審查意見回覆對照表



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

□申請計畫書 □期中報告

□修正計畫書 ■期末報告

審查意見回復對照表

計畫年度	109 年度	計畫類型	■ 研究型 □ 模場型
計畫類別	■ 整治 □ 調查 □ 其它		主持人： 王雅珍 NO：C4
計畫名稱	以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一		謝謝委員的意見。針對各意見回覆如下：	
1. 利用薄膜蒸餾用在地下水整治，不管是去除哪種污染物一定是技術上可行，但經濟上不可行，所以薄膜蒸餾建議只能做研究型計畫，而且較合適應用於廢水回收或零排放，不建議繼續在地下水整治作後續研究。		1. 應用薄膜蒸餾因考量經濟可行性需與太陽能或再生能源結合。	
2. 薄膜蒸餾若要應用，是否有廢熱或再生能源才是實際應用是否可行的重要關鍵，這部份建議可在本文中略作補充(目前只在附錄中有提到)。		2. 由於薄膜蒸餾主要是利用溫度差做為驅使之動力，且倘若能利用太陽能或與再生能源結合，將可利用一些未被使用之能源，以供薄膜蒸餾系統所使用(以熱作為驅使之動力來源於本文中之第三章薄膜蒸餾技術中有所提及)。	
3. 薄膜蒸餾後的濃縮液要如何處置，也請補充說明。		3. 薄膜蒸餾後的濃縮液可以利用化學還原及沉澱法取出或利用液態支撐式薄膜進行重金屬的回收。	
4. 自評表學術面的成果是否有達到，請說明(目前只顯示期中未達到)。		4. 自評表學術面的 成果投稿部分將於結案後半年內可達成。	
委員二		謝謝委員的意見，依建議補充說明。	
13. 依所提送的期末報告初稿所述，本計畫對執行現況、流程及研究方法的說明具體詳盡。		1. 謝謝委員的肯定。	
14. 計畫後續執行工作項目及內容已於 p. 附錄 1.2 中說明。		2. 謝謝委員的肯定。	
15. 計畫執行進度與預定進度查核表相符(4.2 節)，並無未執行項目。		3. 謝謝委員的肯定	
16. 本報告的自評表並未具體說明研究成果與結案標準之間的關係(不易評估結案情形)。		4. 謝謝委員的意見，修訂版已補充說明研究成果與結案標準之關聯。	
17. 研究成果的說明與原計畫目的相符，整體研究成果符合原計畫的預期。5.5		5. 謝謝委員的建議，目前已修正自評表，其學術面的成果投稿部分將於結案後半年內可達成，若有延續計畫將採用委員建議之 HRT 工程實務之觀念進行討論。	
		6. 謝謝委員的肯定。	
		7. 謝謝委員的意見，目前已修正自評表，本次執行計畫期間，有 2 個碩士班學生參與過程及成果討論，亦藉此培育相關領域之人才。	



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治

<p>節的實際廢水測試成果極具意義。(表 5.3 & 圖 5.20 的相關參數具參考價值，建議加以討論)(測試時間 5 小時，建議將此特性以 HRT 等工程實務觀念加以討論)。</p> <p>18. 根據研究內容所提出之討論與建議合理可行。</p> <p>19. 研究成果與過程理應有相關研究人員參與(助理或研究生)，理應對土水領域的人才培育有貢獻(自評表中未說明)。</p> <p>20. 成果研發是否獲得專利、技術轉移等仍待更進一步的說明(自評表中未說明)。</p> <p>21. 本研究領域與國內土水污染技術研發一致，研究成果對土水技術發展有助益。</p>	<p>8. 謝謝委員的意見，目前並無衍生的專利及技術轉移，已於自評表中說明。</p> <p>9. 謝謝委員的肯定。</p>
<p>委員三</p> <p>技術評估有參考性，程序、資料說明清楚，還有再改進空間，值得嘗試。</p>	<p>謝謝委員的意見與肯定，將於 110 年度申請新計畫，有別於此次計畫新納入了針對前處理設備降低進料造成薄膜積垢之問題，進一步探討何種前處理對於本技術有較佳之效益。</p>
<p>委員四</p> <p>5. 工作項目及內容說明詳細。</p> <p>6. 工作進度符合原定目標。</p> <p>7. 自評表請更新為期末，並填寫各項欄位資料。</p> <p>8. 期末報告未納入成本效益分析評估。</p>	<p>1. 謝謝委員的肯定。</p> <p>2. 謝謝委員的肯定。</p> <p>3. 謝葉委員的意見，已將自評表部分進行更新。</p> <p>4. 謝謝委員的意見，關於成本效益分析結果已進行更新(成本效益分析已放置於本文中第五章節)。</p>
<p>委員五</p> <p>1. 研究應用實驗設計法進行，建議補充其反應曲面結果。</p> <p>2. 對於標準品測試及實場廢水測試，不只是出流鉻濃度的變化，進流槽中的鉻濃度變化狀況亦請補充。</p> <p>3. 實場進流廢水除了鉻之外，是否量測其他金屬之濃度？或其他水質？</p> <p>4. 建議未來應進行長效型測試(如超過一天)，以了解系統對實場廢水長時間之變化。</p>	<p>謝謝委員的建議。</p> <p>1. 依建議補充反應曲面結果。(說明如次頁)</p> <p>2. 依建議補充進流槽鉻濃度變化狀況。</p> <p>3. 實場進流廢水除了鉻之外亦檢測 ICP 所有可測項目(說明如次頁)。</p> <p>4. 謝謝委員的建議，將列入下一年度執行目標。</p>



委員五

1. 研究應用實驗設計法進行，建議補充其反應曲面結果。

本研究先以五因子兩水準之解析度 3 之重要因子篩選實驗進行測試，結果顯示在該五個因子之高低水準變化條件下只有進料液之鉻濃度以及進料液氯離子濃度為影響重金屬鉻去除率之重要因子，因此再針對進料液鉻濃度以及進料液氯離子濃度分別擴大濃度變化範圍採反應曲面規劃之中央合成設計(Central Composite Design)分別進行以下測試並得到以下結果。

Number of Experiment	Pattern	Cr Concentration of Feed (ppm)	Cl ⁻ Concentration of Feed (ppm)	Temperature of Feed (Celcius)	Flow rate of Feed (L/min)	Flow rate of Cooling water (L/min)
1	++	1000	21000	70	2	2
2	0a	500	0			
3	0	500	10500			
4	0	500	10500			
5	0A	500	21000			
6	A0	1000	10500			
7	+—	1000	0			
8	—	10	0			
9	a0	10	10500			
10	—+	10	21000			

Summary of Fit

RSquare	0.985851
RSquare Adj	0.968164
Root Mean Square Error	0.000381
Mean of Response	0.99781
Observations (or Sum Wgts)	10

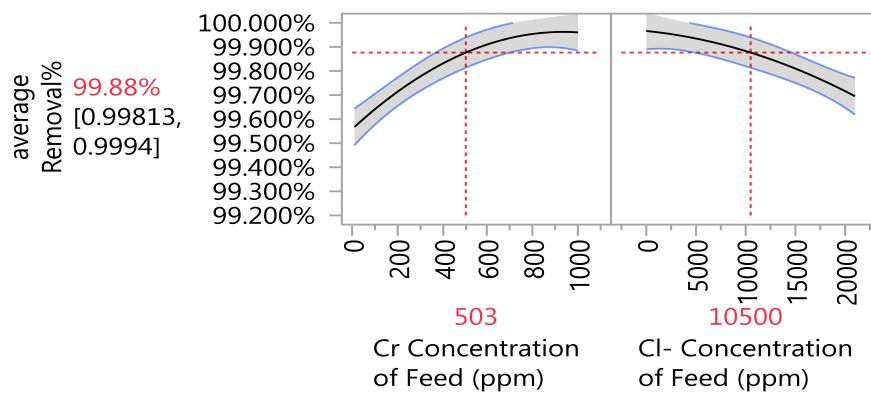
Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	5	0.00004043	8.0867e-6	55.7402
Error	4	0.00000058	1.4508e-7	Prob > F
C. Total	9	0.00004101		0.0009 *

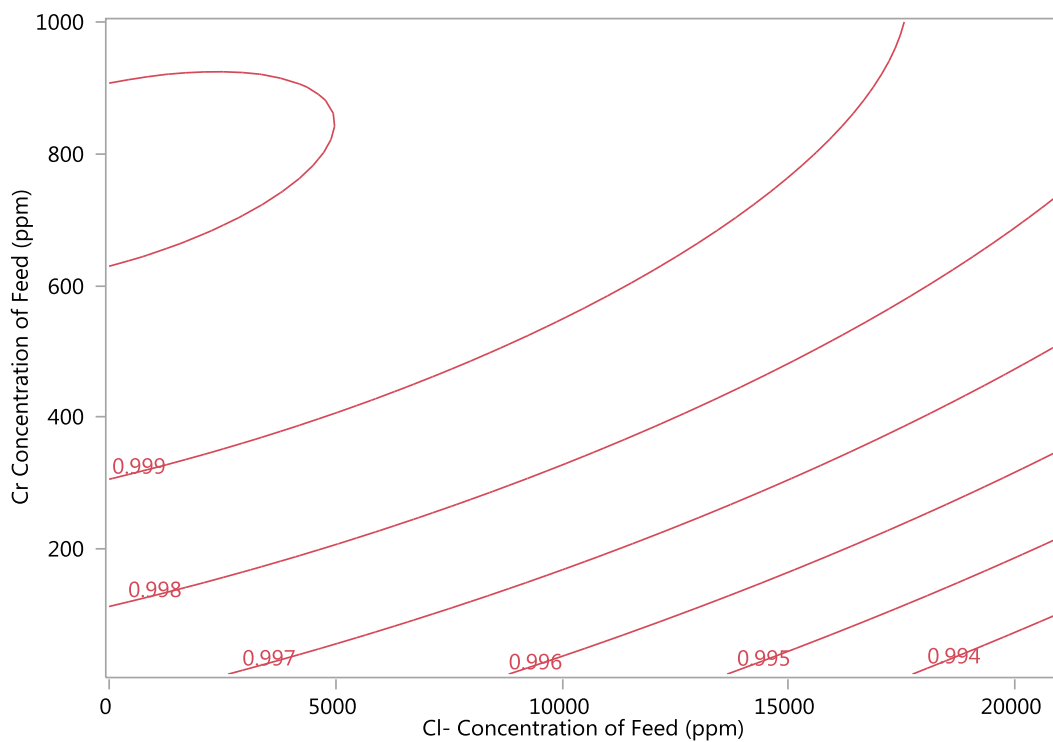
Effect Tests

Source	DF	Sum of Squares	Prob > F	影響度 %
Cr Concentration of Feed (ppm)	1	0.00002340	0.0002*	56.7%
Cl ⁻ Concentration of Feed (ppm)	1	0.00001104	0.0010*	26.6%
Cr Concentration of Feed (ppm)*Cr Concentration of Feed (ppm)	1	0.00000300	0.0104*	7.0%
Cr Concentration of Feed (ppm)*Cl ⁻ Concentration of Feed (ppm)	1	0.00000231	0.0163*	5.3%
Cl ⁻ Concentration of Feed (ppm)*Cl ⁻ Concentration of Feed (ppm)	1	0.00000049	0.1395	0.8%

Prediction Profiler

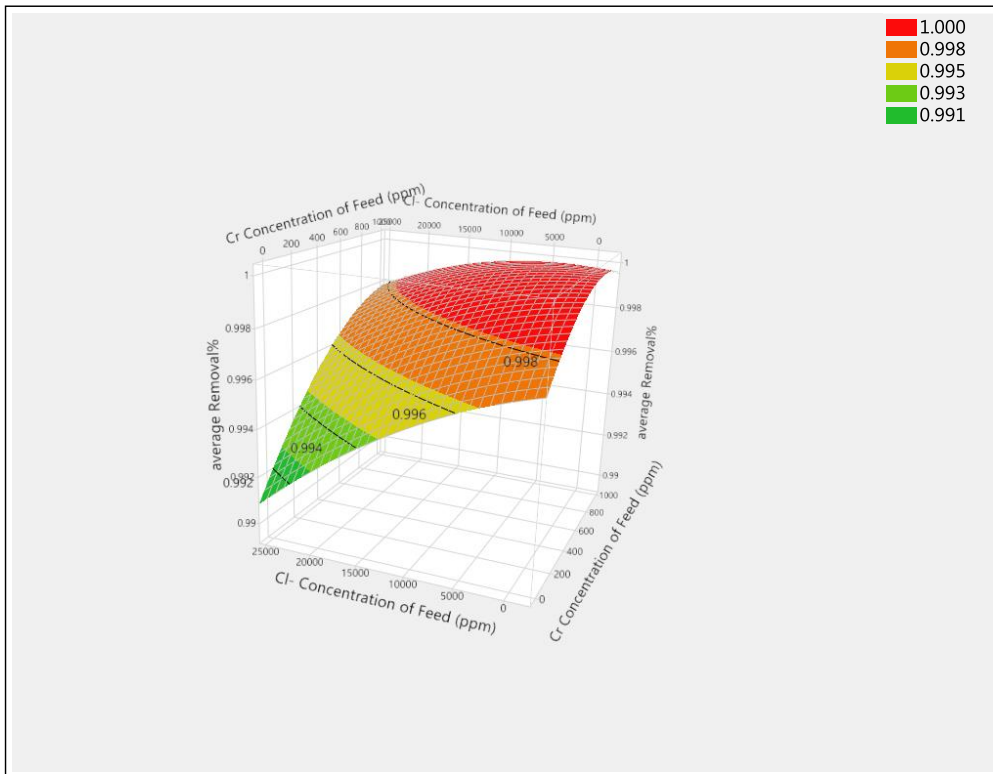


Contour Profiler





附錄四



3. 實場進流廢水除了鉻之外，是否量測其他金屬之濃度？或其他水質？

Real Contaminated Waste		Heavy Metal Ion(ppm)									
		Mg	Mo	Ni	Pb	Pd	Sb	Se	Sr	Tl	Zn
A (進水)	Initial Concentration	111.0	105.0	83.7	81.0	68.7	120.0	126.0	100.0	63.5	50.2
	Final Concentration	1.1	1.0	0.7	0.8	0.7	0.9	1.2	1.0	0.6	0.4
	Removal Efficiency(%)	99.0	99.0	99.1	99.0	99.0	99.3	99.1	99.0	99.1	99.2
A (出水)	Initial Concentration	103.0	105.0	96.7	79.2	82.4	107.0	131.0	99.6	61.2	34.3
	Final Concentration	1.0	1.0	0.8	0.8	0.7	1.1	1.2	1.0	0.6	0.1
	Removal Efficiency(%)	99.0	99.0	99.1	99.0	99.2	99.0	99.1	99.0	99.0	99.6
B (進水)	Initial Concentration	101.0	104.0	74.8	78.6	67.7	88.9	122.0	99.3	59.2	32.7
	Final Concentration	0.9	1.0	0.6	0.8	0.8	0.9	1.1	1.0	0.6	0.2
	Removal Efficiency(%)	99.1	99.0	99.2	99.0	98.8	99.0	99.1	99.0	99.0	99.4
B (出水)	Initial Concentration	102.0	104.0	74.8	78.0	67.5	89.0	121.0	99.3	59.0	33.2
	Final Concentration	1.1	1.0	0.7	0.8	0.7	0.9	1.2	1.0	0.6	0.3
	Removal Efficiency(%)	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.1
C (進水)	Initial Concentration	124.0	105.0	82.8	84.1	68.8	122.0	131.0	101.0	66.6	32.5
	Final Concentration	1.1	1.0	0.8	0.8	0.7	1.1	1.2	1.0	0.6	0.3
	Removal Efficiency(%)	99.1	99.0	99.1	99.1	99.0	99.1	99.1	99.0	99.1	99.1



以薄膜蒸餾法進行重金屬污染地下水之整治