

# 行政院環境保護署

# 111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

# 結合 MD 串連模組與鑭系磁性吸附劑加強重 金屬污染地下水整治

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 : 游勝傑教授

專案執行期間 : 111 年 9 月 1 日起至

112 年 8 月 31 日止

中華民國112年8月印製

上傳時間:2023年9月4日下午 03:41





# 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」

	11 -50	1、1、1、1、1、1、1、1、1、1、1、1、1、1、1、1、1、1、1、	>C - 1 - 1 - 1 - 1 - 1	۷ /۱۰	11111111111111111111111111111111111111		4 2 4 4 V
		□構想書	□申請計畫	書	□期中報	告	
			□修正計畫	書	■期末報	審查意見回覆 告	對照表
計	畫年度	111 年度		言	十畫類型	□先導型 ■研究	
計	畫類別	□調查 ■整治	□其他	ı		  主持人:游勝傑	NO: A5
	畫名稱	結合 MD 串聯模組與鑭系		加强	鱼重金屬污		
,		審查意見				執行單位回覆	
		<b>审旦</b> 心儿				九八十四日夜	
委员	員一						
1.	根據研究	<b>冠實驗結果,探討以空</b> 氣	間隙式薄	1.	謝謝委員	意見,本研究進行使	用 AGMD 進
	膜蒸餾(A	AGMD)為主要處理方式	修復重金		行重金屬	污染地下水修復之‡	深討,而最佳
	屬污染地	也下水的最佳參數條件之	影響,依		參數之選	擇係考量較大的水	回收率及較
	實驗結果	<b>果各種參數去除效率大</b>	多達 99%		高的重金	屬(鉻)去除率,從而	n得到最佳參
	以上,不	、僅可去除有毒污染物,	亦可從污		數為進料	溫度 80℃、空氣間	<b>引隙寬度 0.6</b>
	染的地下	水回收乾淨的水,惟建	議後續可		mm、進料	·濃度 100 mg/L 和達	<b> 丰料液酸鹼值</b>
	探討薄膜	莫蒸餾技術之成本效益分	析。		為 4°AGN	MD 的成本分析詳其	月末報告定稿
2.	建議宜社	甫充計畫執行進度與預	定進度查		中之表 4-	11 及表 4-12。	
	核表,是	否相符或執行進度落後	原因及困	2.	謝謝委員	意見,已於期末報。	告定稿第 3.4
	難點進行	f說明(含工作進度甘特[	圖),以利		章中放入	工作進度甘特圖。	
	瞭解本言	十畫整體執行之現況。		3.	謝謝委員	意見,已於期末報告	与定稿中放入
3.	有關 111	年度專案果績效自評表	,未見執		主要研究	人力表。	
	行單位回	习覆之已完成補充之主	要研究人	4.	謝謝委員	意見,後續在進行相	莫廠試驗時,
	力,建議	<b>義依計畫執行之人力分配</b>	,補充說		將先瞭解	所修復之地下水水質	質特性,再進
	明主要研	T究人力表。			一步選擇	適當之薄膜材料,立	6找出最佳參
4.	使用 AC	iMD 修復重金屬污染地	下水時,		數,及定	期監測系統。	
	需瞭解地	也下水水質特性,選擇適	當薄膜材	5.	謝謝委員	意見。	
	料與操作	<b>乍參數</b> ,並定期監測系	統運行狀	6.	謝謝委員	意見,後續若進行相	莫廠試驗時,
	況,以確	星保系統穩定運行與有效	去除重金		將在更細:	緻規劃相關參數。	
	屬污染。						
5.	綜上所述	述,整體研究成果尚符	合預期成				
	果。	2 12 224 1					
6.	•	含太陽能電板和薄膜蒸	餾設備整				
		易污染之地下水,可實現					
		· 污染之有效整治,且為					
		7.7.7. C.7. 双亚化 亚洲 5.法,惟於未來設計模場					

時,需考慮地下水水質特徵、太陽能供應 情形、設備選擇等相關因素,並進行系統



優化與綜合評估,以確保整治效果及系統 的可持續運行。

### 委員二

- 1. 本研究將 SSF、ADS 及 AGMD 單元組合成 一綜合處理系統。用以去除 SSF 過程的濾 液和 AGMD 過程的濃排液中的鉻。對於鉻 重金屬的去除有助益。
- 本研究所獲得的最大容量為 123.92mg/g。
   建議與文獻的其他方法進行比較。
- 3. 建議評估本案所使用之 AGMD 膜組之熱傳 導損失及熱效率。
- 4. MFC@Si 吸附劑的重複使用性測試顯示重 複使用後,吸附效率有下降的趨勢。報告指 出的解釋可能是由於再生過程中二氧化矽 的洩漏。建議可以進一步探討再生的過程, 以減少二氧化矽的洩漏。
- 5. 建議可以探討如何降低濃度極化 (Concentration Polarization)的影響方法。
- 建議補充說明再利用脫附技術取得吸附劑 上之重金屬相關數據。

- 1. 謝謝委員肯定。
- 謝謝委員意見,團隊已於期末報告定稿中 提供了矽基吸附劑的吸附能力和去除效率 的比較,詳如表 4-4 所示。
- 謝謝委員意見,團隊已於期末報告定稿中 評估了 AGMD 膜組之熱傳導損失及熱效 率。
- 謝謝委員意見,團隊將於後續實驗進一步 探討。
- 5. 謝謝委員意見,團隊將於後續實驗進一步 探討。
- 6. 謝謝委員意見,團隊已於期末報告定稿中新增 MFC@Si 的再生或可重複使用過程, 詳第 4.3.8 節。

# 委員三

- 1. 本計畫開發利用薄膜蒸餾結合磁性吸附劑 處理地下水中重金屬污染,評估 MD、 SSF+MD、ADS+MD 及 SSF+ADS+MD 系 統對合成及原始受 Cr 污染之地下水,研究 成果確定高鉻去除效果之最佳操作參數。 本研究執行項目、內容與計劃書相符,且納 入審查委員建議之執行內容,成果符合計 劃書預期目標與效益。
- 2. 表 4-6 Ci 指測試合成廢水之性質?COD、BOD 頗高,不太像是污染場址抽出之水。 表 4-6 測試之用意?
- 3. 系統效能評估以通量及去除率表示,但 SSF、ADS、MD亦須考慮飽和及阻塞,以 評估置換及更新成本,是否有相關資訊?
- 4. 目前場址多用傳統之廢水處理(吸附、離子交換或還原沉澱)來出處理,建議與現行系統比對設置及操作成本,有助於本技術實場運用性。

- 1. 謝謝委員意見。
- 謝謝委員意見,表 4-6 的目的是調查每種處理方法的處理能力,並展示幾個參數的初始和最終濃度。
- 3. 謝謝委員意見,團隊已於期末報告定稿中 新增了每種處理方案的成本效益分析,詳 期末報告定稿中之表 4-11 及表 4-12。
- 4. 謝謝委員意見,團隊已於期末報告定稿中 新增了每種處理方案的成本效益分析,詳 期末報告定稿中之表 4-11 及表 4-12。



### 委員四

- 控制及整治場址之數量請更新,報告中有 許多誤植之文字請修正,圖或表的位置請 與章節內容放在一起,以利閱讀。
- 2. 去除率並無法完全反映出放流水的品項, 如進流水濃度高,99%之去除率之放流水污染物濃度仍高,此時便可能需要再次處理, 請將此列入成本之計算中。
- 3. 圖 4-1:相同污染物濃度下錳砂與石英砂之 結果應分成兩個 bar,而非畫在一起。錳砂 與石英砂皆為 0.6mm,沒有較小尺寸之問 題請修改 P.52 之說法。
- 4. 去除率最高為Si 0.1%,但吸附能力最強則為Si 0.05%,請說明。相同條件但不同時間下,其去除率可能為25%或80%,最大吸附則為5.36及8.6mg/g,請補充說明為何有如此大之差異。

- 1. 謝謝委員意見,已進行相關修正。
  - 謝謝委員意見,團隊已針對各種處理方法 進行成本分析,以評估每種處理方法的處 理效益。根據圖 4-6 的結果顯示,混合處理 方法 (SSF+MD 和 ADS+MD) 以及綜合處 理方法 (SSF+ADS+MD) 均有較高的去除 率,且各方法所得之產水水質皆符合排放 水標準。如果污染特徵仍不符合排放標準, 建議進行 AGMD 處理。 滲透液應通過 AGMD 工藝進行再處理,以滿足排放標 準。 在 AGMD 過程中,這種處理的成本 將 增 加 一 倍 。 依 據 處 理 方 法 (SSF+ADS+AGMD),而 AGMD 處理費用 將從 67.53 元提升至 135.06 元,因此該處 理的費用為 749 元。
- 3. 謝謝委員意見,已重新繪製相關圖片。謝謝委員意見,團隊已經重新計算了吸附能力,如圖 4-5 所示。在使用不同劑量的吸附劑下發現,相較於 MFC@Si 0.05%, MFC@Si 0.1%獲得了最高的鉻去除率和吸附能力。 MFC@Si 0.1%在 24 小時的運行中,使用 0.5 g/L 的用量,去除效率和吸附能力分別達到了 20%和 4.2 mg Cr/g。此外,在 240 分鐘(4 小時)的運行中,使用 0.5 g/L 的用量,去除效率和吸附能力分別達到了 25%和 5.36 mg Cr/g。

## 委員五

- 建議提供 MFC@Si 與中孔洞二氧化矽 (mesoporous silica)或其他矽基吸附材應用 於鉻吸附之效能及成本比較,以瞭解 MFC@Si 之競爭優勢。
- 2. 請說明 MFC@Si 系列材料, MFC@Si 0.5% 的孔體積和表面積都較其他同系列樣品 大,但對鉻吸附容量較小之可能原因。
- 3. 4.5.2 提及 AGMD 測試進料溫度恒定在 70±5°C、冷凝端的溫度保持在 20±5°C,其 溫度控制誤差有達±5°C,加上該測試僅進 行 2 次,如圖 4-15、16、17 所呈現之微幅
- 謝謝委員意見,團隊已於表 4-4 中提供了其 他矽基吸附材的吸附能力和去除效率的比 較。然而,未找到從文獻中找到相關成本資 料。
- 2. 謝謝委員意見,MFC@Si 0.5%擁有比其他 材料更大的孔體積和表面積,但鉻的吸附 能力卻較小。這可能是由於幾個因素所導 致:
  - (1) 聚集和孔連通性:矽含量的增加導致 顆粒聚集或降低孔隙連通性,可能影 響材料內流體的運動。這可能會阻礙



- 效能變化,都可能肇因於操控參數誤差所 致,請確認。
- 4. 建議呈現 AGMD 進行7小時後的鉻去除效 能測試成果,在配合 SEM 之解析以提出長 時間運行下維持去除效能穩定性的可能對 策。
- 吸附劑運輸到活性位點,導致吸附能力降低。
- (2) 表面化學性質的變化:增加矽含量可能會導致材料的表面化學性質變化。如果表面變得更親水性,或經歷對某些目標分子吸附不太有利的化學修飾,則對這些分子的吸附能力可能會降低。
- (3) 功能基團的損失:增加矽含量涉及替 換這些功能基團或改變材料的化學 結構,可能導致對目標吸附物的親和 力降低。
- (4) 聚集:在多孔吸附劑中,聚集物可能 會阻塞或部分堵塞孔隙。這可能會阻 礙吸附劑分子進入孔隙內部,限制它 們與活性吸附位點的互動。因此,由 於對內部表面積的訪問減少,吸附能 力可能會降低。

此外,儘管這些材料的矽酸鹽含量很高,但 其活性矽含量較低,因此它們的吸附能力相 對有限。

- 3. 謝謝委員意見,在這項研究中,進料和冷卻劑溫度根據確定的溫度進行調整。然而,為確保溫度的準確性,環境影響(例如由於空調的影響而導致的室溫)不能被忽視。因此,有必要使用溫度傳感器檢測進料溫度,以使溫度達到所需溫度。例如,對於70°C的溫度,我們使用±5°C的控制誤差,將水浴中的溫度調整到70°C以上(最高達到75°C),以達到原始的70°C溫度(由溫度傳感器測量)。
- 4. 謝謝委員意見,PTFE 支撐的 PP 膜在運行7小時後的 AGMD 性能在圖 4-22 中有所展示。水渗透通量在運行7小時後下降(圖 4-22a),並且鹽的去除率稍有下降。初始通量在運行7小時後為 13.78 LMH,而初始鹽的去除率和最終鹽的去除率分別為99.89%和 98.2%。此外,在運行7小時後,規格化通量達到了1的0.77。鉻的去除率達到了99.4%,從初始濃度242.7 mg/L 降



來,通過在電導性膜上誘導多種電化學反應(ECM)來實現膜污染/結垢/濕潤的減少,可以在電容器模型下避免有機或無機污染物的形成或沉積。ECM 的監測需要與 EIS 技術結合,以實現對膜污染/結垢/濕潤的及早警告。

至水渗透液中的 1.56 mg/L (圖 4-22c)。近

### 委員六

- 1. 砂濾裝置的填材(錳砂或石英砂),是否可以 回復再利用,請說明。
- 2. 薄膜蒸餾的設計進流量,目前研究室操作 參數為 2L,未來若進一步進入到實場驗證 階段,應考慮污染地下水的進量(避免因污 染地下水進流量太小,導致整治流程堵塞)。
- 謝謝委員意見,一旦砂過濾過程完成,過濾 介質(石英砂)已被雜質和污染物飽和,就 需要將其從過濾系統中收集並清除。可以 通過以下幾種方式進行清潔和再生:
  - (1) 反沖洗(物理方法)涉及逆轉水流通過 過濾器,以將陷入沙床的困住的顆粒清 除出來。
  - (2) 化學清潔可以去除可能積聚在砂粒上的有機物、生物膜和礦物沉積。酸洗或鹼性清潔是一種常見的解決方案。2-3%的高錳酸鉀(KMnO<sub>4</sub>)溶液也可以用來再生石英或錳介質。
  - (3) 透過消毒劑(如氣)進行消毒,以消除 可能附著在介質上的細菌病原體。
- 謝謝委員意見,未來若進行模廠試驗時,將 納入考量。



# 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」

	14 126126			//\			
		□構想	見書 □申請計	畫言	書 ■期中報		此口刀士
			□修正計:	畫言	書 □期末報	審查意見回覆對 告	时照衣 —————
計	書年度	111 年度			計畫類型	□先導型 ■研究型	——型 型 □模場型
計	十 畫 類 別	□調查 ■整治	□其他			主持人:游勝傑	NO: A5
計	畫名稱	結合 MD 串聯模組與	鑭系磁性吸附列	劑力	口強重金屬污	染地下水整治	
		審查意見				執行單位回覆	
委員	<b>1</b> —						
7.	本計畫撰	疑以薄膜蒸餾結合	磁性吸附劑	1.	謝謝委員方	意見,團隊簡易評	估了吸附劑
	處理地下	水中重金屬污染,	建議後續可		的維運成為	本及進行了重複性	實驗,就水
	研擬其原	應用於土壤及地下	水實場整治		質結果來	其過濾液導電度甚	低、鉻去除
	應用進行	<b>厅綜合評估,如磁性</b>	L吸附劑之使		率均達 99	%以上,惟本研究	尚屬實驗室
	用範疇、	使用期限及維運成	<b>反本</b> ,有助於		規模研究	,尚無法進行精研	霍的成本分
	研析技術		<b> </b>		析。		
	資源再和	川用效率。		2.	謝謝委員;	意見,本研究去除.	率甚高,可
8.	本計畫書	<b></b> <b>昌已研析該技術之</b>	重金屬整體		用於含鉻沒	污染之地下水整治	, 如搭配磁
		<ul><li>建議後續可針對</li></ul>	•		性吸附劑	, 更可回收鉻金屬	, 降低環境
		<b>广補充說明,如相屬</b>				。本研究未來將草	, , , , , , ,
	技術專和	川申請以及場址管理	里策略,並規		利,並輔	導業界運用。	
		月後續設備設置之資	•	3.	謝謝委員的	的意見,本研究目	前仍著重以
	助於評估	古技術後續推廣之可	丁行性。		表面改質	方式提升吸附效果	,下階段將
9.		<b>才劑回收再生試驗</b> ,				收重金屬之方向進	
		<b>廢水有效去除重金</b>	<b>—</b>	4.		見,本研究僅先有	•
	成果進行	· 一分析,建議後續可				找出最佳參數,	
	回收及處	是理製程之成本進	行綜合效益			實際受污染水樣立	
		以質化及量化指標			, -,	處理時程、成效/	-
	呈現,有	助於展現地下水污	7染整治及重			並考量現場周遭理	• •
	金屬回收	[之整體效益。	·		外在影響因		, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
10.	為提升實	[場應用可行性,建	き議後續可針			•	
		應用相關試驗參數					
		及耗能進行綜合評					
		建環境干擾等外在景	• •				

效優化整治技術同時推動我國達永續

韌性之標的。



### 委員二

- 建議針對鉻重金屬的形式(六價或三價)進行分析。
- 建議補充說明鉻離子濃度設定為 10、 100 及 1000ppm 的依據。
- 3. 建議補充說明磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>碳殼(MFC)複合 材料、MFC/Sc 奈米複合材料的粒徑分布 相關數據。
- 4. 建議可以考量 TEOS 濃度對於複合材料 性能的影響。
- 5. 47 頁,有說明結垢對於通量的影響。建 議後續研究可以探討結垢的成因,並提 出相關的解決方案。
- 6. 建議圖 4-3 加註 error bar。看起來不 同的空隙間格對於通量影響不大,請確 認。

- 1. 謝謝委員意見,本研究已於報告中補充 鉻重金屬的形式。
- 謝謝委員意見,鉻離子濃度設定為10、 100及1000ppm僅係因為想要了解低、 中、高三種不同濃度之差異。
- 3. 謝謝委員意見,團隊已於期末報告中補充了Fe304碳殼(MFC)複合材料、MFC/Si奈米複合材料相關特徵分析,如FTIR、XRD、BET等分析。
- 4. 謝謝委員意見,後續團隊將進一步考量 TEOS 濃度對於複合材料性能的影響。
- 謝謝委員意見,已有在報告中是推論結 垢成因。
- 6. 謝謝委員意見,已重新調整報告呈現方 式。

### 委員三

- 文獻收集具體詳細。實驗流程方法及執 行進度與預定進度查核相符。成果說明 討論清晰。
- 擬發展的薄膜蒸餾設備測試進料溫度
   40 到 70℃,建議考量受污染場址地下水抽出的溫度一般都低於30℃。
- 3. 鉻形態有六價鉻與三價 Cr,薄膜蒸餾法 對六價鉻 Cr 和三價鉻之移除效率是否 一樣?大部分場址在整治時抽出之地下 水大部分是六價鉻,少數為 3 價鉻,本 試驗之合成含鉻廢水是什麼類型的 Cr?
- 4. 受污染的地下水污染場址,調查的濃度 會遠高於整治抽水的濃度,因為抽水時 會大量帶入周圍的乾淨地下水,使抽出 水抽出的含鉻廢水濃度會大量降低,建 議考慮。

- 1. 謝謝委員肯定。
- 謝謝委員意見,本研究目前主要以探討整體最佳參數為目的,若未來本研究進一步進行模廠測試,預計使用太陽能作為電源進行加熱。
- 3. 本研究使用 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (重鉻酸鉀) 作為鉻 源製備不同濃度的合成鉻溶液。因此, 合成廢水中的鉻化合物被定義為主要 存在於受污染地下水中的六價鉻。
- 4. 謝謝委員意見,本研究在找出最佳參數後,亦有加入實際受污染的地下水進行研究。

#### 委員四

本研究為兩階段具高效移除重金屬之水處理串連程序,薄膜蒸餾為排拒重金屬污染物而取水之低能耗程序,鑭系磁性吸附劑為具重金屬高選擇性吸附劑,具發展潛力,本期中報告已展現出薄膜蒸餾之高效處理重金屬廢水之效能,以下幾點建議供參:

- 建議說明本案實場廢水之預估組成,以 及遭受重金屬污染地下水可能同時伴
- 謝謝委員意見,目前本研究所使用的薄膜無法同時移除揮發性有機物,若要移除揮發性有機物,則須更換薄膜材質
- 2. 謝謝委員意見,本研究使用由聚丙烯材料製成的金剛石墊片,其線角為 45 度。模塊放置角度為水平和垂直。研究各種間隔寬度,包括 0.6、0.9 和 1.1mm。本研究中的間隔物寬度表示間隙層中的



- 隨揮發性有機物污染,薄膜蒸餾是否可 同時移除可能存在的揮發性有機物。
- 6. 除 P.54 格栅寬度外,格栅材質及孔道 形狀因子亦可能造成質傳及熱傳影響, 是否在本研究考量形狀因子或格柵構 型,如無,或可說明所使用格柵構型。
- 7. 在薄膜蒸餾裡,air gap 可理解為空氣間隙,與網格之 spacer width 定義不同,本文雖未探討 spacer parameter,但文中有多項名詞如間隔間隙、空氣間隙、格網寬度、格柵間距及格柵寬度等名詞都看似代表 air gap,建議以圖示說明間隔間隙、空氣間隙格網寬度及格柵間距及格柵寬度之區別,或是統一使用固定名詞代表 air gap,以降低名詞上的誤解。
- 8. 試說明經薄膜蒸餾程序提濃後之濃排水濃度及其提濃後之組成是否在長時間操作下可造成本案所使用之薄膜在結構上或有表面結垢影響。
- 9. 基於 4.1.2 節所述,進料濃度可能對產 水端產水量有影響,可考量熱水端添增 不同構型之 spacer 以促進擾流,掃除 膜面污染及降低濃度極化。
- 10. 本研究測試數據是否具重複性及再現性?

- 間隔物層厚度。將墊片放置在間隙區域中,並再次用冷凝板 AGMD 模塊覆蓋。
- 3. 謝謝委員意見,本報告內容中所提及之 「間隔間隙、空氣間隙、格網寬度、格 柵間距及格柵寬度等名詞」皆為「air gap」,團隊已將此名詞統一為「空氣間 隙」。
- 謝謝委員意見,後續團隊將進一步考量 熱水端添增不同構型之 spacer 以促進 擾流,掃除膜面污染及降低濃度極化。
- 6. 本研究之實驗皆進行兩次試驗。

## 委員五

- 5. 請確認第四章之結果為 AGMD,還是吸附加 AGMD。依據甘特圖,期中報告應說明吸附劑之製備。
- 6. 報告中有許多文獻未列在參考文獻中, 其它誤植之處包含 P.1 之數量, P.5 及 AGMD 之中文名稱不一致。
- 7. 含鉻地下水之濃度:P.35 與 P.40 不同, 請確認 4.1.1 及 4.1.2 之流速不同是否 會影響結果,請加以說明。

- 1. 謝謝委員意見,以完成整體報告撰寫
- 2. 謝謝委員意見,已重新審視並修正
- 3. 謝謝委員意見,原期中報告 4.1.1 的流速為誤植,本研究之進料流速皆為4L/min。

## 委員六

- 報告書部分圖表說明之連結錯誤,如第
   5頁「錯誤!找不到參照來源」。
- 請依徵求書附件 12 格式補充主要研究 人力、產業界資源投入表。
- 1. 謝謝委員意見,已重新審視並修正
- 2. 謝謝委員意見,已完成補充。



# 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 ¬/// エント 中 中 中 中 中 中 本 本 查 意 見 回 覆 對 照 表

		☑修正計:	畫書	□期末報	告 審查意見回覆	對照表
計畫年度	111 年度		吉	十畫類型	□先導型 ☑研究3	型 □模場型
計畫類別	□調查 ☑整治	□其他			主持人:游勝傑	NO: SC1
計畫名稱	結合 MD 串聯模組	與鑭系磁性吸附	劑か	強重金屬	污染地下水整治	
	- 審查意見				執行單位回覆	
委員一			1.	謝謝委員	肯定	
1. 計畫主持	人業已有工業污水	處理經驗,具	2.	謝謝委員	肯定	
備執行本	計畫能力。					
2. 本計畫先	前已經有含鉻地下	水處理研究經				
驗,本研	究採用不同技術將	有助於整治技				
術研發。						
委員二			1.	謝謝委員	意見,團隊將於研	究中多著墨
1. 本計畫使	用之技術,具有新穎	領性;技術較適		與地下水	處理間之關聯性。	5
用於水處	理,建議應多著墨	與地下水處理	2.	謝謝委員	意見,團隊將於後	續報告中補
間之關聯	性。				金屬回收之綜合	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
2. 建議後續	評估其耗能、以及,	成本,並與傳統		估。		//X/7-//X <u> </u>
技術比較	,以提供進入下階級	没研究之參考。		伯		
委員三			1.	謝謝委員	意見,團隊將於後	續報告中補
1. 有關結合	MD 串聯模組與鍋	<b>關系磁性吸附劑</b>		充重金屬	回收用途。	
加強重金	屬污染地下水整治	,,本計畫書僅	2.	謝謝委員	意見,團隊將於後	續報告中補
針對吸附	劑優化之參數進行	探討,建議後		充整體重	金屬回收之綜合	成本效益評
續宜補充	土壤及地下水處理	【之應用,如藉		估。		7,7,1
由脫附技	術取得吸附劑之重	金屬作回收使		ID		
用,有助方	<b>冷提升技術未來發</b>	展,亦得以促進				
我國資源	再利用效率。					
2. 有關吸附	劑回收再生試驗,	本計畫書已針				
對自廢水	有效去除重金屬技	術面及成果進				
行分析,	建議後續可針對重	金屬回收及處				
理製程之	成本進行綜合效益	評估,並以質				
化及量化	指標或數據方式呈	.現,有助於展				
現地下水	污染整治及重金屬	回收之整體效				



#### 益。

### 委員四

研究主題符合土壤及地下水污染整治基金 補助精神、探討課題新穎、整體研究架構明 確方法可行、技術未來應用及推廣性應加 強。 謝謝委員意見,團隊將於報告中將加強技術未來應用及推廣性。

#### 委員五

研究方法規劃得宜。

#### 謝謝委員肯定

### 委員六

- 本計畫擬以薄膜蒸餾,結合磁性吸附劑,處理地下水中重金屬污染。建議評估鑭系磁性吸附劑的使用成本。
- 吸附劑可藉由脫附回收該重金屬。建議評 估吸附劑的使用期限。
- 3. 未來現地整治時,脫附程序如何進行,請補 充說明。
- 謝謝委員意見,團隊將於後續報告中補 充整體重金屬回收之綜合成本效益評 估。
- 謝謝委員意見,團隊將於後續報告中評 估吸附劑之使用次數。
- 3. 謝謝委員意見,團隊已將吸附劑脫附程 序補充於修正計畫書中。

### 委員七

- 本計畫對於鑭系磁性吸附劑之重複使用特性及成本效益分析,並未於計畫書中說明, 建議後續計畫執行過程,應有完整之規劃。
- 2. 針對濃排液中重金屬吸附/脫附間之相轉換,宜建立相關質量平衡之基本資訊。
- 謝謝委員意見,團隊將於後續報告中 補充整體重金屬回收之綜合成本效益 評估。
- 謝謝委員意見,團隊已將吸附劑脫附程序補充於修正計畫書中,詳修正稿 第附件11-37頁。

#### 委員八

p.11-55 耗材費用:總價計算錯誤。

謝謝委員意見,已重新計算並修正耗材費用。



# 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 審查意見回覆對照表

		日沙亚哥	里日 □ 別 水 和	В	
計畫年度	111 年度		計畫類型	□先導型 ☑研究型	□模場型
計畫類別	□調查 ☑整治	□其他		主持人:游勝傑	NO: SC1
計畫名稱	結合 MD 串聯模組身	與鑭系磁性吸附	<b>}劑加強重金屬</b> >	亏染地下水整治	
	審查意見			執行單位回覆	
	成果報告已依申 符合預期執行進		謝謝委員肯定		

上傳時間:2023年9月4日下午 03:41





# 專案基本資料表

重宏	性質	■實馬	験性質 □非負	<b>宇</b> 騎性質	車 宏 類 5	引(單環)	□先導型■研究型□模場型
		■貝で		■整治	I.	<u>/(干級)</u> □其他	-/ON
	-		 大學環境工				
					o nt		
		3202	3桃園市中坡	歷區中北路20	U號 		
專案	主持人	游勝	傑		職等/	職稱	教授
協同主	主持人				職等/	職稱	
	中文	結合	MD 串連模	其組與鑭系磁	性吸附劑	加強重金	·屬污染地下水整治
專案	一						m-based Magnetic Adsorbent
名稱				emediation of 水整治、重金		etal Cont	aminated Groundwater
劫仁	期程			)月1日起至		<b>り 年 &amp; F</b>	131日上
#1.17	州在	<del></del> <del></del> <del></del> <del></del> <del></del> <del></del>	」図 III 中)	ЛІЦЮЗ	END II	2 7 6 7	專線: 032654911
專案	主持人	姓名:游勝傑 E-mail:sjyou@cycu.edu.tw 手機:0928210407					
	_	E-mail: 專線:03-2654909					
專兼信 	王人員	姓名:陳余育 linchen82028304@gmail.com 手機:0905818732					
		專	案 預 何	古經費		第二年金額	編列說明
	<u>哗</u>	1.	人宝	 ·費用	<b>金額</b> 360,000	<u> 並領</u>	(1~6項相加之50%為限)
-	<b>費</b>		<u>-</u> <u>-</u>		-		
	ते स्	2.		含維護費	0		(與計畫實驗相關)
	魚	3.	耗材與3	主要費用	367,273		(與計畫主體相關)
	忘 長	4.	其它研究	相關費用	0		(含差旅與租賃費用)
(僅模場試驗		5.	雜支	費用	0		(1~6項相加之5%為限)
,	填寫兩	6.	行政令	管理費	72,727		(1~6項相加之10%為限)
	金額)	7.	自3	<b>等</b> 款	0		(自行籌備款項)
		F	申請補助金額	頁(1~6項)	800,000		總金額:800,000
			計畫總金額	(1~7項)	800,000		總金額:800,000

專案主持人 (簽名及蓋章):

日期:

上傳時間:2023年9月4日下午 03:41





# 研究成果中英文摘要

### 一、中文摘要:

本研究將慢速砂濾 (SSF)單元、吸附(ADS)單元及空氣間隙式薄膜蒸餾 (AGMD)單元組合成一綜合處理系統。SSF單元用以去除懸浮固體和有機物,防止膜污染;吸附單元則使用團隊自行製備之帶有磁性的吸附劑 (MFC@Si)用以去除 SSF 過程的濾液和 AGMD 過程的濃排液中的鉻。AGMD 具有較高的淨化率和防止揮發性和非揮發性物質的能力,並產生大量的通量。

在 SSF 單元部分,與石英砂相比,錳砂在不同鉻濃度下的去除率最高,分別為 33.65% (10 mg/L)、49.29% (100 mg/L)和 37.14% (1000 mg/L)。而吸附單元部分,團隊選擇 0.1wt%的 MFC@Si 作為吸附劑,其表面積為 152.69 m2/g,孔徑為 5.9 nm。吸附過程所得最佳參數為吸附劑用量為 3 g/L、接觸時間為 4 小時 (240 分鐘)、溶液 pH 值約為 3-4。MFC@Si 適合以化學方式發生吸附的擬二階,也適合等溫線的 Langmuir 和 Freundlich 模型,獲得的最大容量為 123.92 mg/g。

此外,本研究得到 AGMD 最佳操作條件:進料溫度為  $80^{\circ}$ C,冷凝端的溫度為  $20^{\circ}$ C,初始 pH 值約為 3-4,進料流量為 4 L/min,冷凝端的流量為 3 L/min,使用墊片寬度為 0.6mm。鉻濃度 10mg/L、100mg/L 和 1000mg/L 的綜合處理的產水通量分別達到 11.67LMH、11.03LMH 和 10.90LMH,且使用自行調配之不同受鉻污染地下水濃度下的鉻去除率 >99%。

對實際受污染地下水進行了各種處理,結果顯示滲透通量約為 12.32 LMH (SSF+ADS+MD)、10.27 LMH (SSF+MD)、9.32 LMH (ADS+MD)和 7.40 LMH (MD)。MD、SSF+ MD 及 ADS+MD 的組合,以及 SSF+ADS+MD 的除鉻綜合去除率分別為 99.23%、99.96%、99.77%和 99.99%。 2L 樣品的總鉻減少量為 485.3 mg (SSF+ADS+MD)、484.2 mg (ADS+MD)、485.2mg (SSF+MD)和 481.6 mg (MD)。 綜合 SSF、ADS 和 MD 處理,幾個參數的去除效率大部分都達到 >99%,但 NH4 僅達到 68.25% (SSF+ADS+MD)。此外,對濃排液進行了吸附處理。對原始地下水,鉻去除率約為 4-12%,在結合的 SSF、吸附和 MD 處理中



達到最高去除率。原始受污染地下水的吸附能力為 10.33 mg Cr/g,鉻去除量為 62 mg。基於這些結果,這種綜合處理將是一種可行且有前途的技術,不僅可以去除有毒污染物,還可以從受污染的地下水中回收乾淨的水。



#### 二、英文摘要:

This present study conducted the integrated treatment consisting of slow sand filtration (SSF), adsorption, and air gap membrane distillation (AGMD). SSF was applied as pre-treatment due to its ability to remove suspended solids and organic matter, thus can prevents membrane fouling. The adsorption process with MFC@Si can be plausible for Chromium removal in both supernatants from SSF processes and concentrated feed from the AGMD process. AGMD has a high purification rate and prevention of volatile and nonvolatile substances, as well as generating substantial flux. The present study showed that SSF could remove Chromium compounds and suspended solids.

Manganese sand obtained the highest removal compared to Quartz sand in various Chromium concentrations, which was acquired by 33.65% (10 mg/L), 49.29% (100 mg/L), and 37.14% (1000 mg/L). Moreover, MFC@Si 0.1wt% was selected for the adsorption process which has 152.69 m2/g of surface area with 5.9 nm of pore size. The optimal parameter condition for the adsorption process was designated for an adsorbent dosage of 3 g/L, contact time of 4 hours (240 mins), and pH solution of around 3-4. MFC@Si was suited to the Pseudo second-order in which the adsorption chemically occurred, as well as suited to both Langmuir and Freundlich models for Isotherm with a maximum capacity of 123.92 mg/g was gained.

Furthermore, the optimal operating conditions for AGMD were obtained at a feed temperature of 80°C, coolant temperature of 20°C, using initial pH around 3-4, feed flowrate of 4 L/min, coolant flowrate of 3 L/min, and spacer width of 0.6 mm. Permeate flux of integrated treatment for chromium concentration 10 mg/L, 100 mg/L, and 1000 mg/L were achieved by 11.67 LMH, 11.03 LMH, and 10.90 LMH, respectively. The Chromium removal in various chromium concentrations was achieved by >99%.

Moreover, various treatments were acquainted for real contaminated groundwater, which showed permeate flux of about 12.32 LMH (integrated SSF, ADS, and MD), 10.27 LMH (combined SSF and MD), 9.32 LMH (combined ADS and MD), and 7.40 LMH (single MD). The Chromium removal for single MD; combined SSF and MD; combined ADS and MD, and integrated SSF, ADS,



and MD were achieved by 99.23%, 99.96%, 99.77%, and 99.99%, respectively. Total Chromium reduction for 2 Liters operating volume was gained by 485.3 mg (integrated SSF, ADS, and MD), 484.2 mg (combined ADS and MD), 485.2 mg (combined SSF and MD), and 481.6 mg (single MD). The removal efficiency of several parameters was majority gained >99%, except NH4 only 68.25% for integrated SSF, ADS, and MD treatment. Based on these results, this integrated treatment would be a viable and promising technology not only to remove toxic contaminants, also could be reclaimed clean water from polluted groundwate



# 目 次

目	次		I
昌	次		IV
表	次		VII
第一	一章	研究緣起	1
	1.1	前言	1
	1.2	研究目的	3
第二	二章	文獻探討	4
	2.1	地下水概觀及其障礙	4
	2.2	薄膜蒸餾概論	5
		2.2.1 膜蒸餾之種類	6
		2.2.2 薄膜蒸餾之優點	8
	2.3	影響薄膜蒸餾之因素	9
		2.3.1 薄膜特性之影響	9
		2.3.2 流體特性之影響	20
	2.4	質傳理論	25
	2.5	薄膜蒸餾在重金屬去除上的應用	33
	2.6	重金屬吸附之應用	34
第三	三章	研究方法與過程	36
	3.1	研究方法	36
	3.2	合成鉻溶液之製備與受污染地下水特性	38
	3.3	受污染地下水的綜合修復流程	40



		3.3.1	慢砂濾器 (Slow sand filtration - SSF)	40
		3.3.2	吸附劑製備及吸附實驗	41
		3.3.3	空氣間隙式薄膜蒸餾 (AGMD)實驗流程	46
		3.3.4	分析方法	51
	3.4	工作	進度甘特圖	52
第四	章	結果與	早討論	53
	4.1	慢砂:	過濾效能	53
	4.2	MFC	@Si 和 MFC@La 性能比較	54
	4.3	MFC	@Si 的吸附性能	56
		4.3.1	吸附劑之特性	56
		4.3.2	吸附劑用量之影響	59
		4.3.3	接觸時間之影響	60
		4.3.4	初始濃度之影響	61
		4.3.5	動力吸附 (Kinetic absorption)	62
		4.3.6	等温吸附	64
		4.3.7	pH 之影響	66
		4.3.8	MFC@Si 吸附重複使用性測試	67
		4.3.9	各種鉻濃度下的吸附性能	68
	4.4	慢砂:	過濾與吸附結合系統的性能	69
	4.5	參數	條件對 AGMD 性能之影響	70
		4.5.1	進料溫度對滲透通量與鉻去除率之影響	70
		4.5.2	進料濃度對滲透通量與鉻去除率之影響	72



		4.5.3	空氣間隙寬度對滲透通量與鉻去除率之影響	74
		4.5.4	進料 pH 對滲透通量與鉻去除率之影響	76
4	1.6	合成金	鉻溶液之綜合性能	77
4	1.7	成本	效益分析	86
第五章	争	結論		92
參考さ	文獻	ţ		94
111 年	- 度	專案成	果績效自評表1	03



# 圖 次

啚	2-1	薄膜蒸餾原理示意圖	5
圖	2-2	薄膜蒸餾種類	7
圖	2-3	薄膜蒸餾之氣液介面示意圖1	1
圖	2-4	不同膜孔徑之通量及鹽阻率	2
圖	2-5	DCMD 於不同膜厚之之通量及能源效率關係圖14	4
圖	2-6	不同型式支撐層與活性層掃描式電子字顯微照片1	8
圖	2-7	膜組之型態與架構1	9
圖	2-8	AGMD 極化現象示意圖	0
圖	2-9	流速對 AGMD 之影響	4
圖	2-10	空氣間隙寬度對薄膜蒸餾之影響24	4
圖	2-11	直接接觸式薄膜蒸餾質傳示意圖	8
圖	2-12	不同模式理論質傳係數與溫度之關係3	1
圖	3-1	結合 MD 串連模組與磁性吸附劑處理流程圖	7
昌	3-2	合成鉻溶液的製備	8
圖	3-3	合成初始受污染的含鉻地下水濃度(a)10 ppm、(b)100 ppm 及(c)100 ppm	
圖	3-4	(a)慢砂過濾(SSF)之示意圖及(b)實驗流程圖4	0
圖	3-5	(a)磁性氧化鐵碳殼 (MFC)、(b) MFC@La 奈米複合材料 B (c)MFC@Si 奈米複合材料製備流程	
圖	3-6	(a)吸附示意圖及(b)吸附實驗流程圖4	5
圖	3-7	AGMD 模組示意圖4	7
圖	3-8	AGMD 模組架構4	7



圖 3.	-9	AGMD 模組組立圖48
圖 3.	-10	AGMD 熱、冷端冷水板規格
圖 3.	-11	以 AGMD 處理受污染的地下水之示意圖50
圖 4	-1	慢砂過濾系統之鉻去除效能53
圖 4	1-2	(a)MFC@Si 和 MFC@La 在鉻濃度為(a)10mg/L、(b)100mg/L 和 (c)1000mg/L 時的除鉻性能
圖 4	-3	MFC@Si 吸附劑的原始和使用後的 FT-IR 光譜57
圖 4	1-4	MFC、MFC@Si 0.1%和使用過的 MFC@Si 0.1%奈米複合材料的 XRD
圖 4	-5	吸附劑劑量對鉻(a)去除效率和(b)吸附能力的影響59
圖 4	-6	接觸時間對鉻(a)去除效率和(b)吸附能力的影響60
圖 4	-7	初始濃度對鉻(a)去除效率和(b)吸附能力的影響61
圖 4	-8	(a)擬一階化學及(b)擬二階化學之動力學分析62
圖 4	-9	等溫分析(a) Langmuir 模型以及(b)Freundlich 模型64
圖 4	-10	水溶液 pH 值對鉻去除效率的影響66
圖 4	-11	MFC@Si 吸附劑的重複使用性測試67
圖 4	-12	MFC@Si 0.1%在不同鉻濃度下的性能
圖 4	-13	慢砂過濾和吸附結合處理之效能
圖 4	-14	進料溫度對滲透通量和鉻去除的影響 (空氣間隙寬度為 $0.6 \mathrm{mm}$ , 鉻濃度為 $100 \mathrm{ppm}$ ; 冷凝端的溫度為 $20 ^{\circ}\mathrm{C}$ )
圖 4	-15	進料濃度對渗透通量和鉻去除的影響 (空氣間隙寬度為 0.6mm, 進料溫度為 70℃; 冷凝端的溫度為 20℃)
圖 4	<b>1-</b> 16	空氣間隙寬度對滲透通量與鉻去除率的影響(空氣間隙寬度為 0.6mm,進料溫度為70°C;冷凝端的溫度為20°C)



圖 4-17	進料 pH 對滲透通量與鉻去除率的影響 (空氣間隙寬度為 $0.6$ mm, 鉻濃度為 $100$ ppm, 進料溫度為 $70^{\circ}$ C; 冷凝端的溫度為 $20^{\circ}$ C) $76^{\circ}$
圖 4-18	應用於不同濃度的合成廢水中的慢砂過濾、吸附 AGMD 的綜合 處理78
圖 4-19	原始受污染地下水的綜合處理 (進料溫度為 $80^{\circ}$ C,冷凝端的溫度為 $20^{\circ}$ C,初 pH 為 $3.85$ ,進料流量為 $4$ L/m,冷凝端的流量為 $3$ L/m,空氣間隙寬度為 $0.6$ mm)
圖 4-20	不同處理系統後之膜外觀80
圖 4-21	SEM 圖像:(a)純淨 PTFE 膜,(b)純淨 PP 膜,(c)MD 過程後的 PTFE 及(d)PP; EDX 圖像:(e)純淨膜,(f)MD 過程後的膜 84
圖 4-22	運行 7 小時之 MD 性能,(a)水通量與脫鹽率、(b) 標準化通量與電導率以及(c)污染物去除效率的關係。
圖 4-23	熱效率和傳熱傳導的影響。 (a)進料溫度、(b)進料濃度、(c)空氣間隔寬度、(d)進料 pH 值和(e)各種情況



# 表次

表 1-1	台灣受鉻污染之地下水整治場址	2
表 2-1	超過 WHO 飲用水中重金屬最大允許濃度的不良健康影響	4
表 2-2	常用 MD 膜聚合物材料之理化特性	10
表 2-3	市售商業微濾膜用於 MD 之 LEPw 值	11
表 2-4	DCMD 操作模式下不同條件下最佳膜厚參考表	15
表 2-5	空氣與水蒸汽之熱傳係數	16
表 2-6	水蒸氣分子之平均自由徑與kn	26
表 2-7	典型 MD 擴散型態與機制	26
表 2-8	薄膜蒸餾應用於廢水中重金屬去除之研究	33
表 3-1	受污染地下水的特性	39
表 3-2	錳及石英砂之材料特性	40
表 3-3	平板式 PTFE/PP 膜的性質	49
表 3-4	工作進度甘特圖	52
表 4-1	吸附劑的表面積、BET 比表面積、孔體積和孔徑	58
表 4-2	MFC@Si 動力學模型參數總結	63
表 4-3	MFC@Si 等溫模型參數總結	65
表 4-4	介孔二氧化矽或矽基吸附劑比較	65
表 4-5	MFC@Si 吸附劑之維修和製造金額	67
表 4-6	合成鉻溶液上應用綜合處理的鉻去除效果	78
表 4-7	單一及組合系統的處理效能	80
表 4-8	SSF、吸附和 AGMD 處理下各參數的去除效率	81



表 4-9 同處理系統之鉻去除率	运,還原鉻的質量,水產量及鉻去除量 82
表 4-10 濃縮污染地下水再處	理性能84
表 4-11 各項實驗組合之成本	分析87
表 4-12 各項實驗組合之效益	分析88
表 4-13 對於參數條件進行獲	益輸出比率(GOR),單位耗能量(SEC),均化
水成本(LCOW)分析	91



# 第一章 研究緣起

### 1.1 前言

工業革命帶動人類文明快速發展,我國於二十世紀下半葉之所推動之成立加工出口區、十大建設、十二大建設等政策,奠定經濟快速發展的礎石。也是這段時間許多國有銀行及企業逐漸私有化,以出口導向獲得的資金,做為台灣工業化的保證。雖然工業化帶動了我國經濟起飛,也產生了許多環境污染,大量的工廠搬遷及改造後遺留許多受污染之土地。

截止至民國 112 年 8 月 29 日,我國公告地下水污染之控制場址及整治場址之案件共有 430 筆(控 326 筆、整 104 筆),總土地面積共有 1104.78 公頃(控 611.09 公頃、整 493.69 公頃),其中受重金屬污染 (砷、鎘、鉻、銅、鉛、鋅、汞、鎳)之地下水被公告為控制及整治場址之案件共有 51 筆(控 28 筆、整 23 筆),總土地面積共有 72.58 公頃(控 25.54 公頃、整 47.04 公頃),地下水污染整治場址及控制場址中污染重金屬案件最多依序為鉻(29 筆)、鎳(26 筆)、鉛(20 筆),其中有 14 筆之地下水污染整治場址受鉻污染,廠址面積為 8.00 公頃,如表 1-1 所示。

目前台灣常見的地下水鉻污染整治方法有:1.地下水抽出及處理法 (Pump & Treat)、2.現地化學氧化法 (In-situ chemical oxidation,ISCO)、3. 現地淋洗法 (In-situ flushing)、4.渗透性反應牆法 (Permeable Reactive Barrier, PRB) 進行處理。其中地下水抽除法以傳統或新穎之廢水處理程序進行處理,包括離子交換、電透析、逆滲透、多效蒸發技術及薄膜法等,而薄膜法之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%,且薄膜蒸餾技術操作費用,僅為傳統 RO 處理之 40%,且設備建置簡單,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,則可大幅降低成本,極具競爭力。

110 年度本補助研究專案進行含鉻地下水之試驗,並結合前處理系統 針對實廠廢水進行有無搭載前處理系統之數據比較發現,低濃度(1.04 ppm-4.5 ppm)廢水直接使用 AGMD 系統之處理效率介於 49.2-73.3%,高濃度廢 水(156 ppm)之去除效率可達 97%-99.9%;然搭載了前處理系統後,AGMD



系統對低濃度廢水的處理效率有顯著的提升。在廢水鉻濃度為 10ppm 時,對於水中鉻的去除率可以達到 93%。在濃度為 151ppm 時,AGMD 系統的處理效率為 98.3%。而在高濃度廢水的部分,無論使用前處理系統與否,其處理效率皆能達到 99%以上,可知薄膜蒸餾技術可有效將污染地下水之重金屬去除,具新穎且可行性,未來亦可推動於其他受重金屬污染場址之復育。

薄膜蒸餾系統雖然具有高分離重金屬之優點,然其尚有濃排液要如何 處理之問題,因此團隊預計以過去所建置之系統為基礎,在砂濾前處理系 統與薄膜系統間加裝一個吸附單元,結合吸附劑加強進料液及濃排液中重 金屬之去除,降低薄膜蒸餾之處理成本及濃排液中重金屬濃度,再利用脫 附技術取得吸附劑上之重金屬。

表 1-1 台灣受鉻污染之地下水整治場址

場址名稱	場址 種類	場址面積 (m²)	地下水鉻污染物濃度 (ppm)
進安有限公司	工廠	932.04	1330
煜林企業股份有限公司及永康區鹽 南段518地號	工廠	1154.79	371
泰興硬鉻股份有限公司	工廠	468.8	257
億益企業有限公司	工廠	4144.27	130
穎德硬鉻有限公司	工廠	320.35	104
銳縉電鍍工廠	工廠	319	78.5
民烽有限公司	工廠	331	36.7
南鋼工業股份有限公司	工廠	1873	14.7
史丹利七和國際股份有限公司	工廠	4908	8.89
愛米斯機械工業股份有限公司	工廠	2941.5	8.76
好成工業股份有限公司	工廠	912	1.27
永華機械工業股份有限公司八德廠	工廠	39017.8	0.822
宗發工業股份有限公司	工廠	8781	0.783
福誼企業股份有限公司造橋廠	工廠	13903.6	0.522

資料來源: 土壤及地下水污染整治基金管理會,112年8月29日



# 1.2 研究目的

本研究的目的如下:

- 1. 探討以 AGMD 為主要處理方法修復重金屬污染地下水的最佳參數條件的影響。
- 2. 評價最佳參數條件對使用吸附作為二級處理去除重金屬污染地下水 的影響。



# 第二章 文獻探討

### 2.1 地下水概觀及其障礙

當地下水流出超過補充時,地下水儲存可能會逐漸耗盡。長期地下水儲存枯竭的大部分情況是由於過度開採造成的,盡管氣候變異性和氣候變化可能也起到了一定作用。全球總體地下水儲存的耗盡速度相當快:在本世紀初,估計通常在每年 100 至 200 km³ (佔總地下水提取量的約 15 至 25%)【Lipponen et al., 2022】。

地下水污染降低了提取地下水用於飲用的適用性,對依賴地下水的生態系統產生影響。表 2-1 展示了各種重金屬污染物對健康的不良影響。有幾個人為地下水污染來源,其中大部分位於或靠近地表,而其他一些來源則在地表以下較深處注入污染物。農業污染普遍存在,它是一種分散的來源,通常含有大量的硝酸鹽、農藥和其他農業化學品。地下水污染是一個基本上不可逆轉的過程:一旦受到污染,含水層通常會持續受到污染。

表 2-1 超過 WHO 飲用水中重金屬最大允許濃度的不良健康影響 【Mariana et al., 2021】

<b>———</b>	最大容許濃度	健康影響	
里金屬	重金屬 (mg/L)		
Cd 0.003	急性毒性包括頭痛,軟骨病,皮膚潰瘍,皮膚炎,噁心,腹瀉		
	和癌症。		
Pb	Pb 0.05	神經退行性疾病,阿爾茨海默病和老年性痴呆症,腎損傷和癌	
15 0.00	症。		
Zn	3. 0	神經和呼吸系統疾病,攝護腺癌。	
As 0.05	引發支氣管炎、低角化症、癌症、潰瘍、皮膚炎、肝硬化和精		
ЛS	AS 0.03	神紊亂。	
Hg	0.001	對消化系統的影響、神經發育受損和高血壓。	
Cu	2.0	腎臟疾病、過敏和貧血。	
Cr	0.05	皮膚炎、皮膚潰瘍、生殖毒性、突變性和胚胎毒性,以及肺癌。	
Ni	0.07	肺纖維化、呼吸道癌症以及腎臟和心血管疾病。	
Ag	0.1	黑斑症、肝臟、腎臟損害以及血液細胞變化。	
Со	0.05	過敏性皮炎、哮喘、肺炎和癌症。	
Fe	3. 0	高劑量可能導致血色病和肝細胞損傷。	



### 2.2 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 2-1 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。

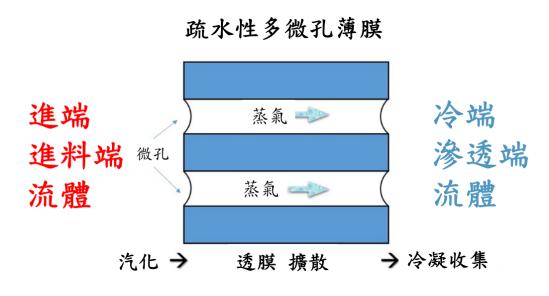


圖 2-1 薄膜蒸餾原理示意圖



### 2.2.1 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 2-2 (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 2-2 (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2-2(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 2-2 (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。

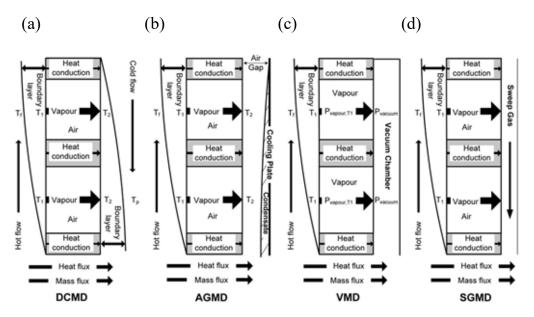


圖 2-2 薄膜蒸餾種類 【Jianhua Zhang et al., 2013】



### 2.2.2 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,從水溶液中分離出氨氣等,因此薄膜蒸餾技術具有以下特性。

#### (a)低温:

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。

#### (b)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。

### (c) 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,因此若應用於例如海水淡化理論上可以得到高純度之純水。

#### (d) 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。



# 2.3 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:

# 2.3.1 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。

#### (a)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 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,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 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>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 2-2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,Tg)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。

#### (b)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渗透端,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 2-3 為薄膜蒸餾之氣液介面示意圖。



LEPw(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:

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

P<sub>liquid</sub>: 進料液端壓力 (Pa)

Pwanor: 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  $0\sim1$ )

 $\gamma_l$ : 液體之表面張力 (N/m)

 $\theta$ : 膜與液體之接觸角

r<sub>max</sub>: 最大膜孔半徑 (m)

無機鹽水溶液之表面張力大於純水  $(72\text{mNm}^{-1})$ ,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 $\gamma_l\gamma_l$ ,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像【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 LEPw 值對膜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  $1\mu\text{m}$ 、接觸角為  $130^\circ$ 可計算出 LEPw 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  $0.5\mu\text{m}$ ,彙整了市售微濾膜的 LEPw 值,如表 2-3 所示。

表 2-2 常用 MD 膜聚合物材料之理化特性

聚合物材質	PTFE	PVDF	PP	
密度(g/cm³)	2.16	1.78	0.94	
表面張力(m N.m <sup>-1</sup> )	19.1	30.3	30.0	
熱傳導係數 5℃ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0.25	0.17	0.11	
熱傳導係數 5℃ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0.29	0.21	0.20	
熔點(℃)	342	177	165	
玻璃轉化溫度(℃)	125	-35	-15	



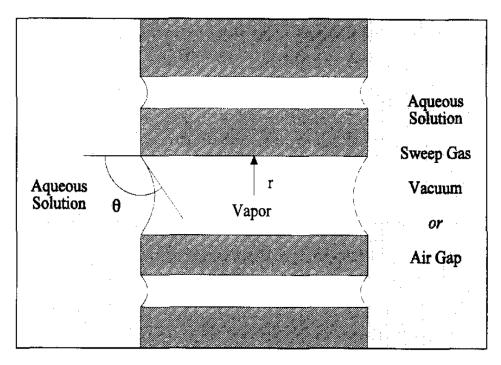


圖 2-3 薄膜蒸餾之氣液介面示意圖【Lawson and Lloyd, 1997】表 2-3 市售商業微濾膜用於 MD 之 LEPw 值【Gábor Rácz et al., 2014】

Manufacturer	Membrane	Material	Membrane/module	d <sub>p</sub> , μm LEP <sub>w</sub> , bar		Reference	
Pall Gelman (Port Washington, NY, USA)	TF200	PTFE/ PP <sup>a</sup>	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 <sup>a</sup>	Supported flat-sheet membrane	0.45	1.38	Membrane data sheet by Pall Gelman	
Pall Gelman (Port Washington, NY, USA)	TF1000	PTFE/ PP <sup>a</sup>	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 <sup>a</sup>	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 memb- rane	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 <sup>a</sup>	Supported flat-sheet membrane	0.20	2.80	Membrane data sheet by Merck Millipore	
Merck Millipore Inc. (Billerica, USA)	FHLP	PTFE/ PE <sup>a</sup>	Supported flat-sheet membrane	0.50 1.24 Membrane data sheet b		Membrane data sheet by Merck Millipore	

 $<sup>^{\</sup>mathrm{a}}\mathrm{Flat}$  sheet polytetrafluoroethylene, PTFE, membranes supported by polypropylene, PP, or polyethylene, PE



#### (c) 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 0.2μm,一般市售之 MD 膜之膜孔直徑範圍為 0.05~1μm, 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 0.2μm、0.45μm 及 1.0 μm 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 2-4 所示,隨著鹽濃度之增加 TF1000 (孔徑 1.0μm) 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。

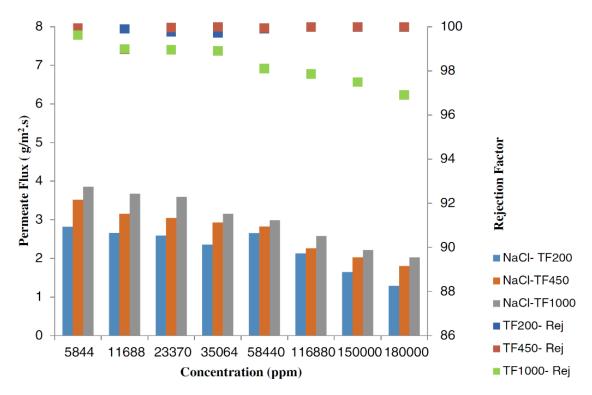


圖 2-4 不同膜孔徑之通量及鹽阻率【Abdullah Alkhudhiri, Nidal Hilal, 2016】



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模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 µm 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 滲透通量誤差最於 1%,Jason Woods 等人【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:  $\sigma_q < 1.07$  全部膜孔直徑.

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

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

dp.mean: 膜孔之幾何平均孔徑 (nm)

σ<sub>a</sub>: 膜孔之幾何標準偏差

#### (d) 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渗透通量,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2-5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,渗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,渗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 2-4 所示。

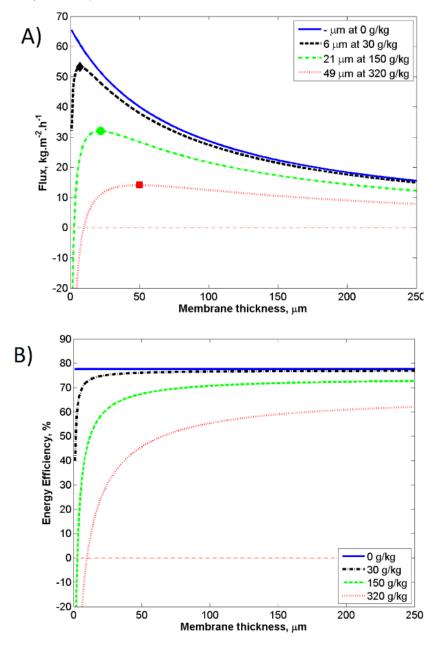


圖 2-5 DCMD 於不同膜厚之之通量及能源效率關係圖【Eykens,L.等人 2016】Tf = 60 °C, Tp = 45 °C, v = 0.13 m/s. 薄膜材質 PP



# 表 2-4 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]	Condition		
30-60 μm		Conditions r	tions not specified		
10-60 μm	[NaCl]	0-20 wt.%	Tf = 40°C Tp = 20°C V=0.35 m/s h*=10000 w.m <sup>-2</sup> .k <sup>-1</sup>		
10-20 μm	Heat transfer in channels, Tf, membrancr permeability	0-9 wt.%	Tf = 45-65°C Tp = 20°C V=not specified h=2000-4500 w.m <sup>-2</sup> .k <sup>-1</sup>		
5-700 μm	[NaCl] △T, v, membrane structure	0-23 wt.%	Tf = 55-63°C Tp = 42-50°C V=0.04-0.25 m/s h=4000-10000w.m <sup>-2</sup> .k <sup>-1</sup>		
23-50 μm	[NaCl]	0-13 wt.%	Tf = 60°C Tp = 52°C V=0.08 m/s h=3000w.m <sup>-2</sup> .k <sup>-1</sup>		
5-8 μm		1 wt.%	Tf = 65°C Tp = 25°C V = not specified $h = 200 - 1200 \text{ w.m}^{-2} \cdot \text{k}^{-1}$		

<sup>\*</sup>h is the heat transfer coefficient of the feed channel



#### (e) 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 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,而空氣與水蒸汽之熱傳導係數相對低許多,如表 2-5 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 x 膜寬度 x 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( $\epsilon$ )之計算如下式:

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

# (f) 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渗透通量降低,薄膜之彎曲度(t)可做為預測薄膜渗透通量之校正因子,常用之估計方法有以下兩種。

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon} \tag{3}$$

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

祝し。 工机外の無力 小級				
物質	熱傳導係數 25℃	熱傳導係數 75℃		
	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		
空氣	0.026	0.030		
水蒸氣	0.020	0.022		

表 2-5 空氣與水蒸汽之 執傳係數



# (g) 薄膜之熱傳導係數 Thermal Conductivity,km

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 ~ 0.07 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,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。

Isostrain 
$$k_m = \phi \cdot k_S + \epsilon \cdot k_g$$
 (其中 φ =1- ε) (5)

Isostress 
$$k_{\rm m} = \left(\frac{\Phi}{k_{\rm s}} + \frac{\varepsilon}{k_g}\right)^{-1}$$
 (6)

Maxwell 
$$k_{\rm m} = \frac{k_g (1+2\beta\phi)}{(1-\beta\phi)}$$
  $(\sharp \, \psi \, \beta = \frac{k_s - k_g}{k_s + 2 \, k_g})$  (7)

ε 薄膜孔隙度

 $k_s$  膜材之熱傳係數

 $k_a$  空氣之熱傳係數

#### (h) 薄膜之支撑層特性

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之平板膜測試時,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1µm,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 2-6 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】。

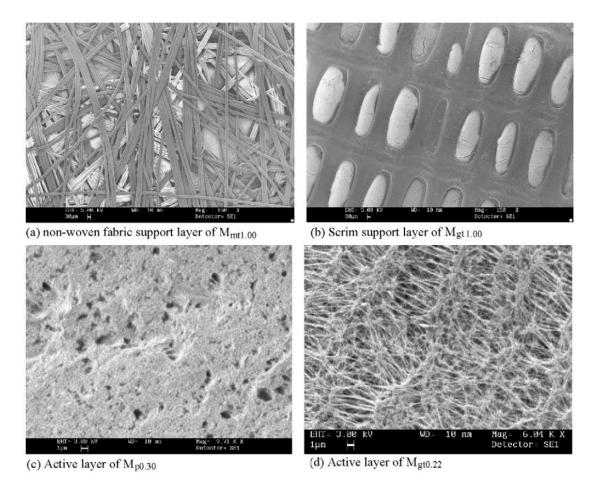


圖 2-6 不同型式支撐層與活性層掃描式電子字顯微照片 【Zhang, J. et al. 2010 】



#### (I) 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2-7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 渗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。

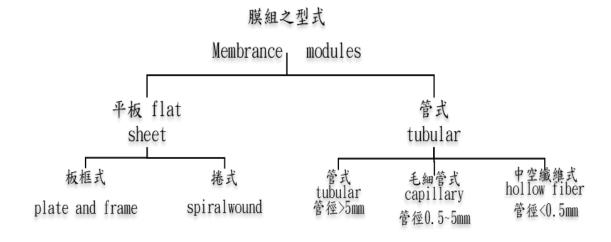
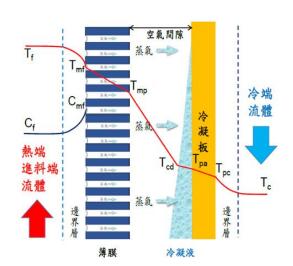


圖 2-7 膜組之型態與架構



# 2.3.2 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渗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2-8為氣隔式薄膜蒸餾極化現象示意。



Tf : 進料液溫度

Tmf:進料側膜面溫度

Tmp:冷凝側膜面溫度

Tcd:冷凝液温度

Tpa:冷凝水與冷凝板介面溫度

Tpc:冷凝板與冷端流體介面溫度

Tc:冷端流體溫度

圖 2-8 AGMD 極化現象示意圖



# (a) 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 Tmf 低於熱進料端溶液之平均溫度 Tf ,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 Tcd 高於冷端流體之溫度 Tc,因此造成薄膜兩側實際有效之溫度差 (Tmf - Tcd)低於熱進流端流體之溫度與冷端流體之溫度差(Tf - Tc),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。

$$TPC = \frac{T_{mf} - T_{cd}}{T_f - T_c} \tag{8}$$

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】。

#### (b) 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。

$$CPC = \frac{c_{mf}}{c_f} \tag{9}$$

式中

 $C_{mf}$  進料側膜面溶質濃度



# $C_f$ 進料液溶質濃度

# (c) 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(P0 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:

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

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:

$$P = P^0 \ (1 - x) \tag{11}$$

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:

$$P = P^0 (1 - x) \alpha \tag{12}$$

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

$$\alpha = 1 - 0.5x - 10x^2 \tag{13}$$

#### (d) 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



渗透通量之影響,結果如圖2-9所示。圖2-9a 表示進料温度對於不同進料流量對渗透通量的影響。可以看出渗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系數並降低了温度極化和濃度極化之影響。該研究中當進料流速由1L/min 提升至5L/min 時,渗透通量在進料液溫度為80℃的渗透通量增加32%(71.1 kg/m².hr)。該實驗是於 AGMD 條件下進料端溶液為含有75ppm 溶解固體物之純水,冷端冷卻水溫為20℃,冷卻水流量為3L/min,空氣間隙寬度為3mm 使用孔徑為 $0.45~\mu m$  之 PTFE 薄膜。

圖2-9b 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時渗透通量在進料液溫度為80°C的滲透通量只增加 4%,另外增加冷却水流量將導致冷卻表面的冷卻水之熱傳系數增加,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207.0 mm²,冷端冷卻水之渠道截面積為84.3 mm²,特徵尺寸以分別以熱端渠道高度4.3 mm 及冷端渠道高度3 mm 計算,在熱端進料為2 L/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需諾數(熱端進料液與冷端冷卻水皆以水進行計算)如下:

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

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。

#### (e) AGMD 空氣間隙寬度之影響

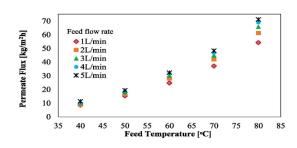
在薄膜蒸餾種類中 AGMD 之空氣間隙寬度亦是影響滲透通量之因素 之一,主要之原因為空氣間隙之寬度遠大於薄膜之厚度,因此此間隙將造



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2-10所示,於進料溫度於40°C時將空氣間隙由7mm 降為4mm 時渗透通量提升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

#### b.改變冷端冷卻液流速



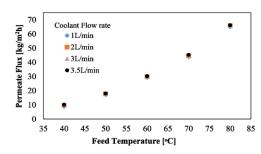


圖 2-9 流速對 AGMD 之影響 【A. Khalifa 等人 2015】

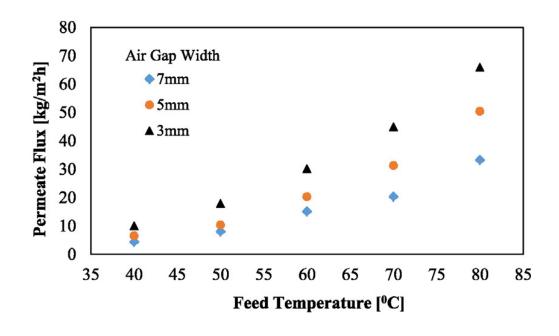


圖 2-10 空氣間隙寬度對薄膜蒸餾之影響 【A. Khalifa 等人 2015】



# 2.4 質傳理論

渗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)渗透通量可以下列方程式表示:

$$J_{v} = B_{m}(P_{mf} - P_{mp}) \tag{15}$$

 $J_v$  渗透通量 permeate flux (kg/m $^2$ s)

B<sub>m</sub>B<sub>m</sub>質傳係數 mass transfer coefficient (g/m<sup>2</sup>.s.Pa)

Pmf 熱進料端溶液之蒸氣壓 (Pa)

Pmp 渗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 Bm 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 Bm 所適用之質傳機制可由努森數 knudsen number(kn) 來判斷,kn 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:

$$k_n = \frac{\lambda}{d_p} \tag{16}$$

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

$$\lambda = \frac{K_B T}{\pi \left(\frac{\sigma_W + \sigma_a}{2}\right)^2 P_T} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{m_W}{m_a}}} \tag{17}$$

式中

 $K_B$  波茲曼常數 Boltzmann constant (1.381 × 10<sup>-23</sup> J/K),

 $P_T$  系統之絕對壓力 (Pa) 一大氣壓時為  $1.013 \times 10^5$  Pa



- T 薄膜之平均温度 (K)
- π 圓周率 3.14159
- σ<sub>w</sub> 水蒸氣分子碰撞直徑collision diameters (2.641 × 10<sup>-10</sup> m)
- $\sigma_a$  空氣分子碰撞直徑 collision diameters (3.711 × 10<sup>-10</sup> m)
- mw 水蒸氣分子之分子量 18.02 g/mol
- ma 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2-6所示,使用平均膜孔大小為 $0.2\mu m$  其kn介於 $0.55\sim0.58$ 。

温度 50°C (323.15K) 60°C(333.15K) 70°C (343.15K)
平均自由徑 0.110μm 0.113μm 0.116μm
k<sub>n</sub> 0.55 0.56 0.58

表 2-6 水蒸氣分子之平均自由徑與kn

依照眾多學者研究 MD 之典型擴散機制可區分為表2-7並分述如下:

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

表 2-7 典型 MD 擴散型態與機制



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 Bm 將由努森擴散之質傳系數  $B_m^k$  主導,以下式表示:

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

式中

 $B_m^k$  努森擴散之質傳系數 g/m²/s/Pa

ε 薄膜孔隙度 porosity

τ 薄膜彎曲度 tortuosity

d<sub>n</sub> 平均膜孔直徑 membrance pore diameter (m)

mw 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數 $B_m^{MD}$  所主導,以下式表示:

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

式中

 $B_m^{MD}$  分子擴散之質傳系數  $(g/m^2/s/Pa)$ 

 $P_a$  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)

Dwa 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 x10-5T2.072

當0.01<k<sub>n</sub><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:

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

一般商業化之 MD 膜孔平均直徑約於 $0.1\mu m \sim 0.5\mu m$ ,以平均自由徑  $0.113\mu m$  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2-11所示,其滲透通量即可由方程式(21)表示【M Qtaishat 等人2008】。

$$J_{v} = \left[ \frac{3\tau\delta}{\varepsilon d_{p}} \left( \frac{\pi R T}{8 m_{w}} \right)^{0.5} + \frac{\tau \delta}{\varepsilon} \frac{P_{a}}{D P} \frac{R T}{m_{w}} \right]^{-1} \left( P_{mf} - P_{mp} \right)$$
(21)

其中Pmf 為進料端薄膜表面之水蒸氣壓 (Pa)

Pmn 為滲透端薄膜表面之水蒸氣壓 (Pa)

Jv質傳 g/m²/s

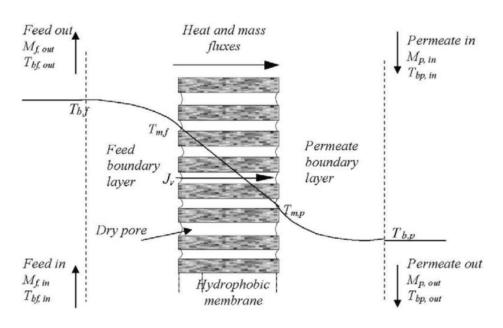


圖 2-11 直接接觸式薄膜蒸餾質傳示意圖【M Qtaishat 等人 2008】



以空氣間隙式薄膜蒸餾 AGMD 系統而言,如圖2-12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 Alkhudhiri 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 ADMD 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,並用一個質傳系數表示, Khayet, M 等【2011】、A. Khalifa 等【2015】及 M Qtaishat 等人【2008】提出總質傳係數B<sub>agmd</sub>可以下式表示:

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

式中

 $(P_a)_{ln}$  於膜兩側空氣壓力之對數平均值 (Pa) 其中

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

式中

Pcd 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Jv為:

$$J_{v} = \frac{\varepsilon}{R} \frac{D_{wa} P m_{w}}{(\tau \delta + \varepsilon b) (P_{a})_{ln}} \left( P_{mf} - P_{cd} \right)$$
 (24)

由上述了解到,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出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 (Poisseuille flow)或稱 viscous flow、表面擴散(Suface 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 (Poisseuille 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(Suface 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(Suface diffusion)之機制可以忽略,另外 Hadi Attia 等人【2017】也提到於建構 MD 之質傳模型時,波蘇拉流機制(Poisseuille flow)及表面擴散(Suface diffusion)機制不顯著。

Dusty Gas 通量模型 J DGM 以下式表示:

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

式中 IMD:表示以分子擴散為主之質傳通量

Ix:表示以努森擴散為主之質傳通量

Ip:表示以波蘇拉流為主之質傳通量

其中

$$J_P = J_P = \begin{pmatrix} \frac{0.125 \quad r^2 \quad \varepsilon \quad m_W \quad (P_a)}{(\tau \quad \delta + b) \quad \mu RT} \end{pmatrix} \Delta P$$
 (26)

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

 $\Delta P$ : 於 AGMD 中以 $(P_{mf} - P_{cd})$ 表示

KMPT 通量模型 JKMPT 以下式表示:

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

KMT 通量模型J<sub>KMPT</sub> 以下式表示:

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



另外理論上滲透通量 Jv 可透過適當之質量傳遞係數Bm 利用方程式(15) 計算出來,經 Jingcheng Cai 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Bm 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Bm,在其研究指出努森擴散之質傳系數 Bkm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,而分子擴散之質傳系數BMD 也只隨溫度之上升些微提升,過渡擴散質傳係數Bk-MD隨溫度之改變更是不明顯,幾乎可以視為一個定值,如圖2-12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。

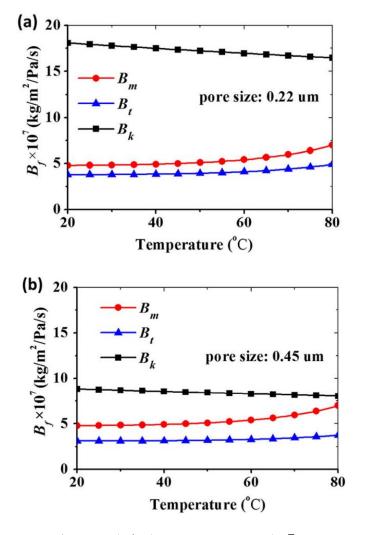


圖 2-12 不同模式理論質傳係數與溫度之關係 Ingcheng Cai 等人 Ingcheng Cai 等人



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發 AGMD之操作模組,結合砂濾、UF或 MF等前處理模組,探討經不同前處理後進入薄膜蒸餾系統之水質與薄膜結垢情形。此外,綜合文獻質傳理論可知,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 $J_{v}=B_{m}(P_{mf}\cap P_{mp})$ 及 Jingcheng Cai<sup>16</sup> 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,因此本計畫將採用固定冷端冷凝液溫度於  $20^{\circ}$ C之條件,探討熱端進流液於不同之進料溫度( $50^{\circ}$ C~ $70^{\circ}$ C)及不同之熱端與冷端進流流率條件下,嘗試建立一個可以準確預估滲透通量之迴歸模型,並探討該通量模型與理論模型之差異。另外計畫也針對進料量因子進行研究,設定 2.0-4.2 L/min 之條件,測試最佳分離效能之操作條件。最後再綜整實驗成果,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,以做為整治技術之參考。



# 2.5 薄膜蒸餾在重金屬去除上的應用

薄膜蒸餾廣泛應用於各個領域,表 2-8 展示了薄膜蒸餾在減少廢水中多種重金屬方面的應用。然而,在污染地下水方面,應用相對較少。Pal和Manna (2010)報告了太陽能驅動的薄膜蒸餾用於污染地下水中的砷去除。他們使用了三種不同的親水性膜進行實驗。結果表明,太陽能驅動的薄膜蒸餾可以在操作 120 小時後,實現約 100%的砷分離,且膜孔不會被濕化。商用 PTFE 膜表現出最佳效果,通量達到 49.80 kg/m²h。此外,Manna et al (2010) 還證明了太陽能驅動的薄膜蒸餾在砷去除方面的高效能。他們使用了一個新型平板交流膜組件,配備親水性 PVDF 微過濾膜。

同樣地,在一個顯著少污染且低溫極化的操作下,從受污染的地下水中提取了約100%不含砷的水,同時保持高通量。在進料流量為0.120 m³/h的條件下,0.13 μm 的 PVDF 薄膜在進料溫度 40°C 時產生了 74 kg/m²h 的高通量,在進料溫度 60°C 時則達到 95 kg/m²h。Asif et al., (2021) 報告,薄膜蒸餾薄膜能夠去除金屬和大量有機物,去除率達到 98-100%,而對選定的微污染物去除率在 80-100%之間。薄膜蒸餾有效地保持了污染物,隨著時間的推移,這些污染物會影響薄膜蒸餾的水力性能,降低透析通量 29-76%。當將過硫酸鹽 (PS) 氧化過程與直接接觸式薄膜蒸餾結合時,它可以減少大量有機物 (50-71%) 和微污染物 (50-100%) 的累積。

表 2-8 薄膜蒸餾應用於廢水中重金屬去除之研究 【Shaheen et al.,2022】

秋20 荷族常岡心川水源八十至並園本本で「九 Ishancen et an,2022」						
種類	薄膜類型	重金屬		薄膜蒸餾參數		去除率
		名稱	濃度 (mg/L)	進料温度 ℃	通量 (L/m²h)	(%)
			(IIIg/L)	C	(L/ III 11)	
AGMD	ES-PVDF+A12O3 NPs	Pb	500-2000	60	16. 5-20	99. 36
AGMD	PTFE	Hg, As, Pb	2-1500	50	0. 871-1. 163	96-100
DCMD	PTFE	Cu	91.4	55	14. 5	99. 9
DCMD	SBS + A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs	Cr, Cd, Pb	500-1000	30-80	7. 99-54. 4	99
VMD	PP	Cs	10	30-70	6. 14	99. 76
VMD	PP	Со	10	30-70	6. 3	99. 67



# 2.6 重金屬吸附之應用

# 一、磁性氧化鐵 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 納米粒子

磁性氧化鐵納米顆粒被證明是一種高性能、值得研究的吸附劑方法,具有眾多應用領域(Wu et al.,2014; Xuan et al.,2007; J. Zheng et al.,2012)。其在各個領域的應用具有生態友好、可重複使用、低成本和超順磁性的納米尺寸特點。此外,氧化鐵(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)具有高理論容量(1007 mAhg<sup>-1</sup>),天然儲量豐富且環境友好(H. Liu et al.,2019)。此外,合成、包覆和修飾的便利性,以及磁性材料的低毒性和化學慣性,使其具有無與倫比的多功能性(Dias et al.,2011)。

由於其具有巨大的表面積、多孔結構和非特異性結合位點,碳是從受污染水中去除重金屬離子最有效且具有成本效益的吸附劑之一。碳在各種化學和物理環境中比其他材料更穩定,包括酸性和鹼性介質。此外,碳表面可以輕易生成羧基官能團,這可能有助於重金屬離子的吸附(Wang et al., 2011)。

#### 二、中孔洞二氧化矽 (SiO<sub>2</sub>)

由於其充足的質量傳遞和高比表面積,介孔二氧化矽塗層被廣泛應用於吸附過程中以增強活性(Saravaia et al., 2022)。矽酸鹽是一種無機材料,可用於包覆磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 納米顆粒。這些塗層在納米顆粒表面提供了與特定配體的共價結合位點,同時增強了顆粒的穩定性。這些磁性納米複合材料具有無機外殼和鐵氧化物核心。例如,矽酸鹽塗層克服了電解質和 pH 值的變化,使納米顆粒分散物對這些變化具有優異的穩定性(Bhateria 和Singh, 2019)。

#### 三、吸附之機制

吸附是一種分離過程,其中多孔固體作為吸附劑與溶於流體相中的化合物作為吸附劑相互作用。吸附廣泛應用於提高水質,因其成本低且具有有效的分離操作(Bonilla-Petriciolet et al., 1979)。此外,這種技術具有設計簡單、操作方便和多功能性的特點,並且允許在吸附劑下重新生成和重複使用吸附劑(Kaushal, 2017)。

在批量吸附過程中,繪製吸附量和時間的圖形,以研究吸附過程的動力學,並使用常用於水污染物吸附的動力學方程。當分子在表面上的吸附



速率等於脫附速率時,達到吸附平衡。吸附等溫線的基本概念是在恆定溫度下,被吸附物質的量與流體相中的濃度之間的平衡關係(Kaushal,2017)。



# 第三章 研究方法與過程

# 3.1 研究方法

由於單純使用薄膜蒸餾系統(MD)對於提供溫度差之電能較為浪費,因 此本研究將 MD 程序結合太陽光熱系統併同操作以節省能源,減少利用正 常供電方法對於溫度差的依賴,可以大大降低了能耗成本。本研究以本實 驗室過去研究結果為基礎,配合熱傳導特性、氣體擴散理論、薄膜蒸餾系 統運作及太陽光熱特性作為研究方法,以太陽能結合薄膜蒸餾去除含重金 屬之產業廢水的實驗室測試,搭載前處理設備,並改變進出料端溫差以及 通量,將結果進行反饋並將其完善優化。

本研究首先針對實驗標的之受污染的地下水進行重金屬鉻濃度的分析,瞭解受污染的地下水鉻濃度的初始範圍,並依據此分析結果配置 10、100 以及 1000 ppm 濃度的含鉻模擬廢水進行 AGMD 的模組化實驗。當含鉻模擬廢水經過 AGMD 系統處理後,廢水中的重金屬鉻將被有效的從廢水中去除,產生經 AGMD 處理後之蒸餾產水以及濃排液。為使含鉻廢水可有效的去除廢水中的重金屬鉻,研究亦使用吸附劑對濃排液進行吸附,將鉻徹底從受污染之水樣中去除。

未來能將本研究建構的太陽能電板結合薄膜蒸餾商業模組進行受重金屬污染之地下水污染場址實廠測試,把主要的重金屬污染物進行分離後再利用其他如支撐式液態薄膜等程序將所濃縮之重金屬進一步純化回收。因此,111 年度計畫案將分成四部分進行:(1) 吸附單元建置及吸附劑製備、(2) 探討吸附單元對於重金屬去除率影響及其回收效益、(3) 探討不同空氣間隙格網寬度對於重金屬去除率影響、(4) 根據調整實驗流程後找尋最佳進料溫度及進料量最佳參數。

最終綜合評估模組參數及運行綜合效率評估,未來將搭配物聯網技術 進行相關整治成效與即時監測,使其具有商業化、多功能化應用價值。



本研究採用了一種綜合處理方案來處理受污染的地下水,對於每種方法,討論了綜合框架。首先,通過各種分析方法對受污染的地下水進行了初始濃度分析,作為計算每個參數去除率的基準。受污染的地下水通過慢速砂濾(SSF)處理,以去除懸浮固體和有機物,防止膜污染。濾液中的鉻將被磁性鐵氧化碳複合矽(MFC@Si)吸附。使用的 MFC@Si 將被再利用以處理受污染的地下水。而被吸附物質將被輸送至空氣間隙式薄膜蒸餾(AGMD)模組中,以濃縮鉻化合物。濃縮的進料或滯留物將再回到吸附過程中,以去除鉻化合物,然後進行空氣間隙式薄膜蒸餾(AGMD)處理。此外,空氣間隙式薄膜蒸餾(AGMD)過程將產生大量通量的透水或潔淨水,具有高揮發性和非揮發性化合物的高淨化率。這些處理成果被用於將受污染的地下水回收為可用於家用、農業和/或工業應用的潔淨水,處理流程如下圖 3-1:

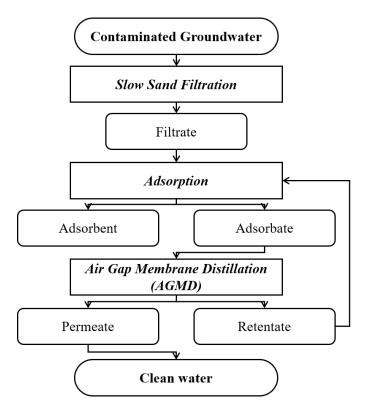


圖 3-1 結合 MD 串連模組與磁性吸附劑處理流程圖



# 3.2 合成鉻溶液之製備與受污染地下水特性

本研究以不同濃度(10 ppm、100 ppm、和 1000 ppm)的  $K_2Cr_2O_7$  製備了合成的鉻溶液,如圖 3-2 所示。台灣某家電鍍工業附近的受污染地下水現場所獲得的原始污染地下水,本研究中使用的廢水特性詳見表 3-1 所示。

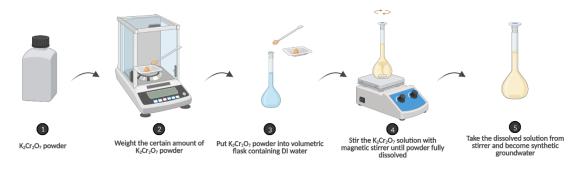


圖 3-2 合成鉻溶液的製備



圖 3-3 合成初始受污染的含鉻地下水濃度(a)10 ppm、(b)100 ppm 及 (c)1000 ppm



表 3-1 受污染地下水的特性

-	
<b>参數</b>	濃度
電導率(µS/cm)	$536.3 \pm 0.577$
濁度(NTU)	$56.73 \pm 0.057$
COD (mg/L)	$587.7 \pm 0.085$
BOD (mg/L)	$158.5\pm0.079$
TSS (mg/L)	$47.67 \pm 1.527$
$PO_4 (mg/L)$	$0.850\pm0.002$
TP (mg/L)	$3.220\pm0.004$
$NH_4 (mg/L)$	$1.840\pm0.047$
鉻 Cr (mg/L)	$242.7 \pm 6.506$



# 3.3 受污染地下水的綜合修復流程

# 3.3.1 慢砂濾器 (Slow sand filtration - SSF)

本研究建立了一個小型實驗慢過濾(SSF)單元,使用丙烯酸甲酯 (PMMA)製成的柱子,長度為30公分,外徑(Do)為6公分,內徑(Di)為5公分,如圖3-4所示。慢砂濾器上設有兩個取樣口和一個蠕動泵管 (13,、14、16、25 L/S, Cole-Parmer 型號77202-50)以維持和分配流速。

本研究採用錳和石英砂進行慢過濾法(SSF),並測試其作為過濾材料的適用性,詳細內容請見

表 3-2 所示。本砂濾裝置之砂層深度為 20 公分,並通過溢流回流至工作用廢水容器,以保持一個恆定的水頭(高於砂層頂部 2 公分),並通過打開底部取樣閥來控制水力負荷速率(HLR)。廢水流速為 0.6 升/分鐘,並持續操作 3 小時後,在取樣口收集上清液以測量懸浮固體、化學需氧量(COD)和鉻(Cr)的含量。

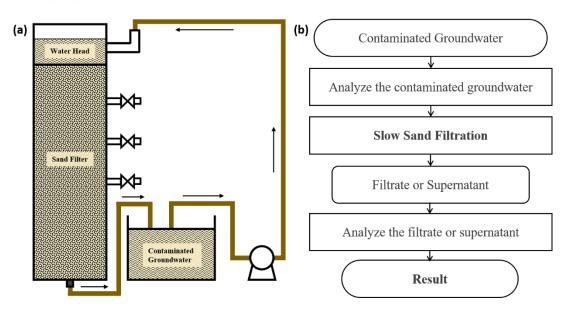


圖 3-4 (a)慢砂過濾(SSF)之示意圖及(b)實驗流程圖

 描述
 錳砂
 石英砂

 粒徑 (mm)
 0.6 ± 0.05
 0.6 ± 0.05

 比重 (kg/L)
 1.0
 1.4

表 3-2 錳及石英砂之材料特性



# 3.3.2 吸附劑製備及吸附實驗

#### 一、吸附劑製備

本團隊今年度將廢水經前處理後,使用吸附單元進行重金屬吸附,再進入進料儲桶,以加熱器控制進料端溫度,並據此模擬以太陽能板結合薄膜蒸餾之實驗室測試,另其進料首先透過實驗室模擬地下水污染所調製之含鉻廢水測試,後續採取實廠含重金屬廢水進行試驗。

#### 1. 製備 MFC 材料

這種簡便法合成的典型步驟,如(Xuan et al., 2007)所採用的方式,如圖 3-5a 所示。

首先,將 0.006 mol 六水合氯化鐵(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、0.01 mol 葡萄糖 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)和 0.1 mol 尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O)加入 40 ml 去離子 (DI) 水中,同時使 用磁力攪拌器攪拌 15 分鐘,使其完全溶於水中。接著,將前述溶液轉移 並密封在聚四氟乙烯密封的水熱高壓釜反應器中,在 180°C 下反應 14 小時後,自然冷卻至室溫,再用磁性分離法分離固體物質,並用乙醇及去離 子水多次洗滌後,放入烘箱以 90°C 下乾燥 12 小時,最終得到磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 碳殼 (MFC) 複合材料,

#### 2. 製備 MFC@La 奈米複合材料

本研究按照氫氧化鑭官能團連接到 MFC 納米碳複合材料外層的原理進行沉澱過程,標準合成流程如圖 3-5b 所示。將 0.45 g MFC 納米複合材料分散在 100 mL DI 中並攪拌。 然後將所需量的無水氫氧化鑭加入質量比 La:MFC 為 2:1 的 MFC 溶液中,劇烈攪拌溶解成鑭鹽。 需要通過向溶液中滴加氫氧化鈉溶液(0.5N)來調節 pH,以避免強鹼性溶液交替損壞 MFC納米複合材料的碳外層。 最後用磁力法分離產物,用去離子水徹底清洗,並在 60°C 烘箱中真空乾燥 12 小時。

#### 3. 製備 MFC@Si 奈米複合材料

本研究使用了矽包覆磁性氧化鐵奈米粒子的方法(Mahajan et al., 2021),標準合成程序如圖 3-5c 所示。通過改變磁性氧化鐵奈米粒子的量、TEOS、鹼性催化劑以及乙醇/去離子水的不同體積比例,對矽包覆磁性奈米粒子(MFC/Si)進行了優化。



本研究所使用之 MFC/Si 奈米複合材料配製方法說明如下所述:

- (1) 由  $80\,\mathrm{mL}$  的乙醇( $80\,\mathrm{v}/\mathrm{v}\%$ )和  $1.40\,\mathrm{mL}$  的  $0.1\,\mathrm{M}$  氫氧化銨配置混合溶液。
- (2) 取 100 mg 的 MFC 添加進混合溶液中,並用超音波破碎機充分混合 30 分鐘。
- (3) 加入 11.50 mL 之 0.05 M 的四乙氧基矽烷(Tetraethyl o-silicate, TEOS)於 含 MFC 之混合溶液中,並以軌道振盪器進行完全改性反應 6 小時。
- (4) 以磁體分離混合溶液中之 MFC/Si, 並以去離子水以及乙醇進行多次清洗, 直到酸鹼值達到中性。
- (5) 於 90°C 之烘箱乾燥 12 小時, 最終得到 MFC@Si 奈米粒子。

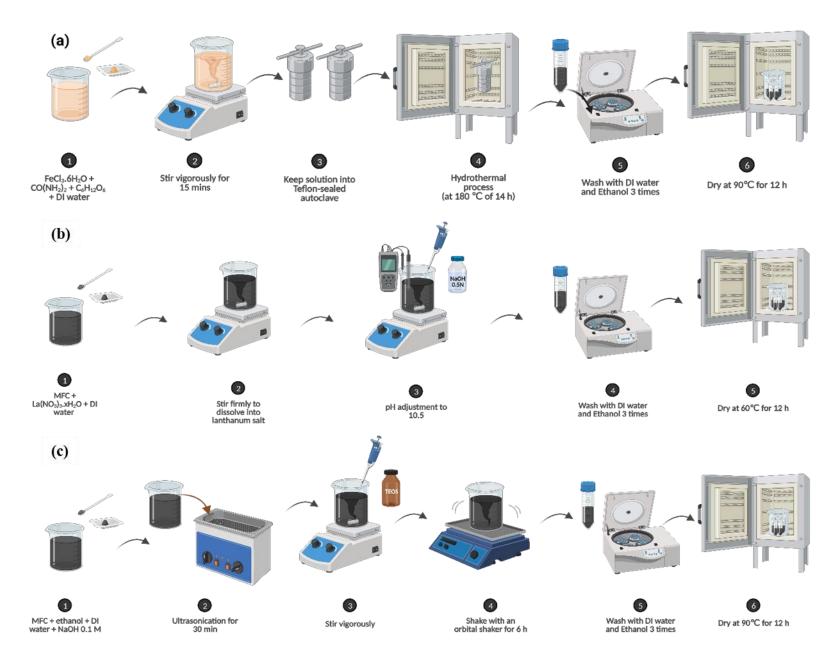


圖 3-5 (a)磁性氧化鐵碳殼 (MFC)、(b) MFC@La 奈米複合材料及(c)MFC@Si 奈米複合材料製備流程



二、吸附實驗流程吸附批次研究使用精確稱量的材料和濃縮進料進行,如圖 3-6 所示。對於吸附動力學實驗,將 1 g/L 的 MFC/@Si 材料加入 50 毫升的濃縮進料,在軌道振盪器上以 150-200 轉/分的速度進行強烈攪拌。以 30 分鐘、60 分鐘、120 分鐘、240 分鐘之時間間隔分別取出 50 毫升的上清液,過濾後測量溶液中剩餘的鉻含量。等溫實驗部分,將 1 g/L 的吸附劑注入 50 毫升的濃縮進料,在軌道振盪器上以 150-200 轉/分的速度靜置 24 小時,以達到絕對平衡。然後將上清液移除,過濾後測量鉻殘留物。

將適當的吸附劑劑量(1g/L)注入50mL的濃縮進料中,進行24小時的反應時間以達到平衡,然後對殘留的磷酸鹽進行過濾和定量測量。通過公式(29)可以獲得污染物的去除率:

去除率(%) = 
$$\frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\%$$
 (29)

其中, c<sub>0</sub> 和 c<sub>1</sub> 分別表示初始濃縮進料和最終上清液中的污染物濃度 (mg/L)。在平衡時,每單位吸附劑質量吸附的磷酸根離子數量被稱為平衡吸附容量,可通過公式(30)計算得到:

$$qe (mg/g) = \frac{(C_0 - C_1)}{m} \times V$$
 (30)

其中,qe(mg/g)為平衡吸附容量, $C_0(mg/L)$ 和 Ce(mg/L)分別為磷酸根離子的初始和平衡濃度,V(mL)為樣品體積,m(mg)為 MFC@Si NPs 吸附劑的質量。

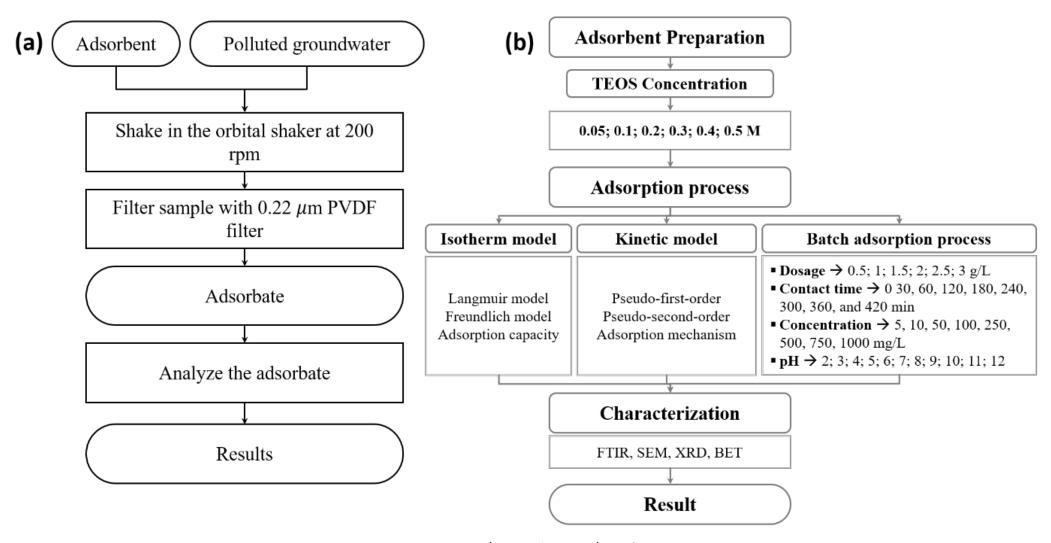


圖 3-6 (a)吸附示意圖及(b)吸附實驗流程圖



# 3.3.3 空氣間隙式薄膜蒸餾 (AGMD)實驗流程

本實驗室空氣間隙式薄膜蒸餾系統(AGMD)模組操作方式如圖 3-7 所示,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,冷端由另一組衡溫水槽提供設定溫度之冷卻水,冷卻水經抽水泵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衡溫水槽,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 3-8 所示,規格分述如下。

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 3 mm 與高度 3 mm 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(0.6 mm、0.9 mm、1.1 mm) 可進行調整,模組之薄膜有效面積為 0.0105 m²。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 3-9 所示,冷、熱端冷水板規格如圖 3-10 所示。

研究過程中,使用精密電子天平及多種分析技術紀錄與計算產水水質,其中,產水滲透通量計算公式如下所述:

$$J = \frac{\Delta m}{A \times \Delta t} \tag{31}$$

其中  $\Delta m$  為產水水質 (kg), A 為有效薄膜面積  $(m^2)$ ,  $\Delta t$  則為運行時間 (h)。

AGMD 模組中的產水率 (m³/h) 計算為:

產水率(
$$m^3/h$$
) =  $\frac{\Delta V}{\Delta t}$  (32)



其中  $\Delta V$  和  $\Delta t$  分別是收集的產水滲透液體積  $(m^3)$  和運行時間 (h)。 污染物的去除率可以通過下述計算方式計算得知:

去除率 (%) = 
$$\frac{\text{mficfi - mpcp}}{\text{mficfi}} \times 100\%$$
 (33)

其中 cfi 和 cp 分別為初始進料和產水滲透液中的離子濃度 (mg/L)。

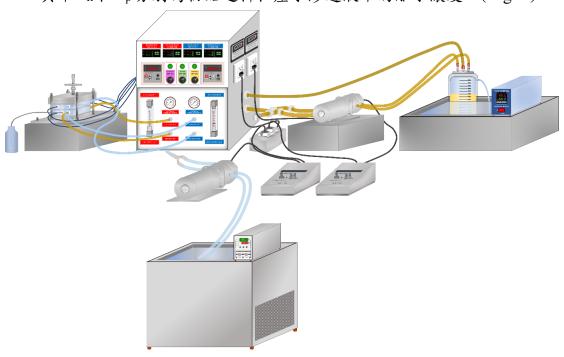


圖 3-7 AGMD 模組示意圖

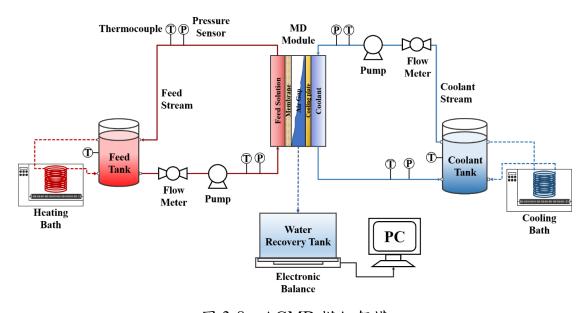


圖 3-8 AGMD 模組架構





圖 3-9 AGMD 模組組立圖

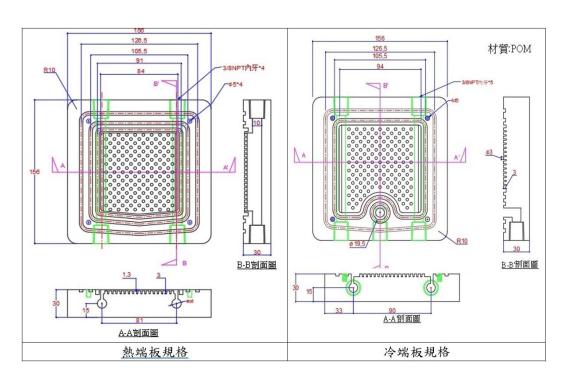


圖 3-10 AGMD 熱、冷端冷水板規格



本研究使用 2L 的濾液作為進料溶液。研究在 40、50、60、70 和 80°C 的進料加熱溫度和恆定的 20°C冷卻溫度下進行。進料和冷卻的流量分別保持在 4L/m 和 3L/m 恆定。對於間隔片寬度,使用厚度為 0.6、0.9 和 1.1mm 的不銹鋼間隔片。進料溶液通過 NaOH 0.1M 和 HCl 0.1M 溶液在不同 pH值(4、5、6 和 7)下進行調整。進料溫度和間隔片寬度都被控制以增加渗透通量,從而提高回收水產量。此外,進料溶液的濃度被調整為 10、100 和 1000mg/L。透水量、污染物去除率和渗透通量在整個實驗過程中進行了測量。

使用天平和多種分析技術來記錄滲透質量,而透水通量J的計算使用 以下方程式:

$$J = \frac{\Delta m}{A \times \Delta t} \tag{33}$$

其中, $\Delta m$ 、A 和  $\Delta t$  分別代表滲透質量(kg)、有效膜面積( $m^2$ )和運行時間(小時)。AGMD 模組的產水率( $m^3/h$ )根據以下公式(34)計算:

產水率 
$$(m^3/h) = \frac{\Delta V}{\Delta t}$$
 (34)

其中, $\Delta V$  和  $\Delta t$  分別代表收集的渗透液體積  $(m^3)$  和運行時間 (h)。 污染物的去除率可以通過以下公式 (35) 計算得出:

去除率 (%) = 
$$\frac{\text{Ci-Co}}{\text{Ci}} \times 100\%$$
 (35)

其中,Ci和Co分別表示初始進料和最終滲透液中離子的濃度(mg/L)。

微孔疏水型平板膜由中原大學薄膜研發中心(CMT)提供。原始膜的 特性概述如表 3-3 所示。

表 3-3 平板式 PTFE/PP 膜的性質 膜材料 PTFE 膜含 PP 支撐 孔徑 (μm) 0.2 孔隙度 (%) 85 活性層厚度(μm) 36 膜厚度 (μm) 213 膜表面積 (m²) 0.0105 接觸角 (°) 120

49

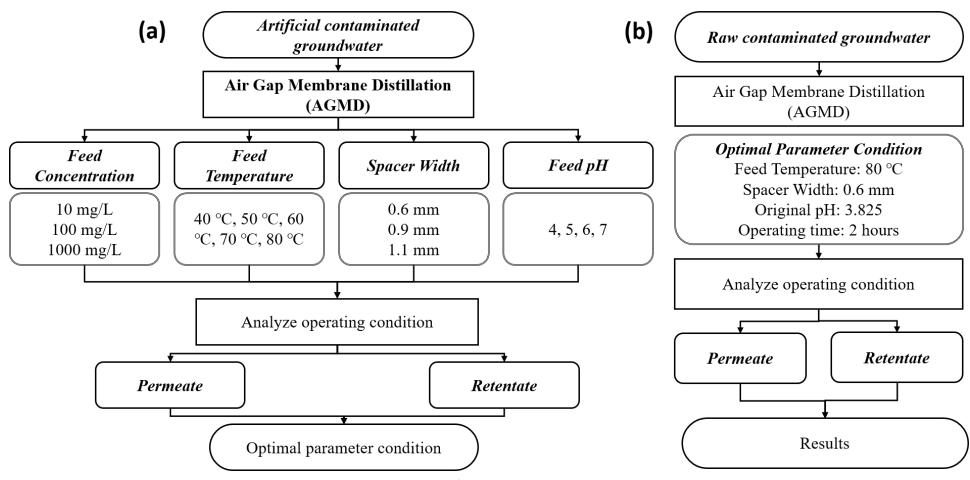


圖 3-11 以 AGMD 處理受污染的地下水之示意圖



# 3.3.4 分析方法

從薄膜蒸餾(MD)模組的進料和滲透側收集溶液樣品,並以上清液作為吸附過程的輸出。對於與進料溶液和處理後的滲透液品質相關的所有特性均已獲得。金屬離子(鉻)專門通過電感耦合等離子體原子發射光譜儀(ICPE-9820, Shimadzu)進行分析,該儀器配備了自動取樣器(AS-10, Shimadzu)。



# 3.4 工作進度甘特圖

本計畫執行期間為 111 年 9 月 1 日至 112 年 8 月 31 日,相關工作進度如表 3-4 所示。

表 3-4 工作進度甘特圖

年月 工作項目		11	1					1.	12				
<b>上作項日</b>	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	備註
1. 模組設計及製備吸 附劑。													
2. 配載吸附單元及不 同格柵間距下,比較 通量變化及重金屬的 去除效果													
3. 紀錄加熱所耗電功, 做為未來設計參數													
4. 併同處理效率及耗 電量,進行綜合效率 評估													
5. 進行長效可行的分 離測試及成本分析													
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%		
77 da de 15 mi	期中	模組	建置	及製備	吸附	劑,並	模擬	含重金	圖地	下水衫	7步測	試。	
預定查核點	期末	不同	空氣	間隙格	網寬	度及長	效成	本分析	ŕ				



# 第四章 結果與討論

# 4.1 慢砂過濾效能

本研究使用石英砂和錳砂作為單一過濾介質,進行批次性能測試。合成的鉻溶液和受污染的原始地下水(共3L)流入慢過濾(SSF)試驗設備,進料流速為 0.6L/m。在操作 3 小時後,取樣分析鉻的去除情況,如圖 4-1 所示。

由圖 4-1 可看出不同砂類對應用於不同濃度的合成鉻溶液中鉻去除之影響。在不同濃度下,錳砂除鉻效果高於石英砂。對於 10 mg/L、100 mg/L和 1000 mg/L的濃度,分別獲得了 33.65%、49.29%和 37.14%的鉻去除率。錳砂表面呈現出二價錳和三價錳的氧化物,能夠還原鉻化合物。水中可溶性鉻通過與錳砂上的高氧化錳接觸被氧化和沉澱。錳砂粒徑小,吸附面積大,有效降低濾液中的鉻化合物(Affam和 Adlan,2013)。由於錳可能聚集在砂的表面形成二氧化錳,因此可以顯著地從水溶液中去除幾種重金屬離子,這是一種合適的吸附劑材料(Lee et al.,2010)。此外,較深的砂床會減少過濾材料的流量,以便長時間使濾液顆粒與砂粒接觸,從而消除污染物(Sze et al.,2021)。

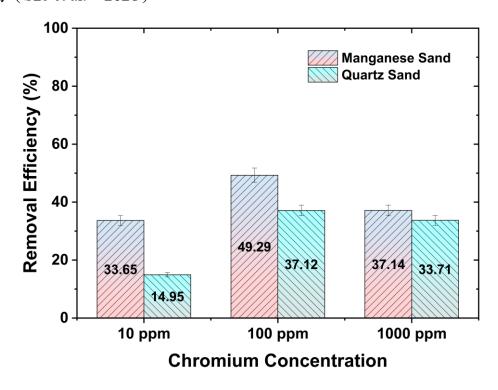


圖 4-1 慢砂過濾系統之鉻去除效能



# 4.2 MFC@Si 和 MFC@La 性能比較

MFC@Si 和 MFC@La 在不同劑量下的鉻去除性能如圖 4-2 所示。 MFC 作為核殼,與 Si 和 La 結合。二氧化矽和鑭都提供了與特定配體共價結合的位點,並提高了納米孔的穩定性。 MFC 在金屬離子立體化學活性孤對電子之間具有相當強的非共價相互作用。圖 4-2 顯示,與 MFC@La 相比,MFC@Si 具有更高的吸附容量,因為在 10mg/L、100mg/L和 1000mg/L 的不同鉻合成溶液濃度下之鉻去除效率最高。

MFC@Si 吸附劑在濃度為 10 mg/L 鉻合成溶液下對鉻去除率約為 17.63% (0.1 g/L); 18.28% (0.25 g/L); 81.42% (0.5 g/L); 53.72% (0.75 g/L); 和 65.35% (1 g/L)。而 MFC@La 吸附劑對鉻去除率僅有 16.13% (0.1 g/L); 9.68% (0.25 g/L); 20.43% (0.5 g/L); 32.04% (0.75 g/L); 和 32.26% (1 g/L)。MFC@Si 提高了奈米顆粒的穩定性,並為不同官能團的 附著提供了支架 (Sharafi et al.,2018),詳圖 4-2a 所示。

MFC@Si 吸附劑在濃度為  $100 \, \text{mg/L}$  络合成溶液下對鉻去除率約為 0%  $(0.1 \, \text{g/L}) \cdot 11.50\%$   $(0.25 \, \text{g/L}) \cdot 10.99\%$   $(0.5 \, \text{g/L}) \cdot 14.35\%$   $(0.75 \, \text{g/L})$  和 23%  $(1 \, \text{g/L}) \circ$  而 MFC@La 吸附劑對鉻去除率約為 3.12%  $(0.1 \, \text{g/L}) \cdot 2.27\%$   $(0.25 \, \text{g/L}) \cdot 7.69\%$   $(0.5 \, \text{g/L}) \cdot 5.25\%$   $(0.75 \, \text{g/L})$  和 2.95%  $(1 \, \text{g/L}) \circ$  與 MFC@La 相比,MFC@Si 具有更高的吸附容量,這可能是由於 MFC@Si 具有更大的表面積、許多活性位點和最好的飽和磁化強度(Nicola 等人, 2020),詳圖 4-2b 所示。

此外,MFC@Si 吸附劑在濃度為 1000 mg/L 鉻合成溶液下對鉻去除率 約為 0% (0.1 g/L、0.25 g/L 和 0.5 g/L)、2.45% (0.75 g/L) 和 1.84% (1 g/L)。 而 MFC@La 吸附劑對鉻的去除率皆為 0% (0.1 g/L、0.25 g/L、0.5 g/L、0.75 g/L 和 1 g/L),詳圖 4-2c 所示。

MFC@Si 的最高性能的主要貢獻在於提高了奈米顆粒的穩定性,並為不同官能團的附著提供支架 (Sharafi et al., 2018)。 此外,與帶正電的鑭相比,帶負電的 SiO2 促進與帶正電的重金屬 (Cr) 之間更具吸引力的相互作用 (Jia et al., 2020),前者由 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的八面體空隙支持 (Chen et al., 2015),因此,带正電的金屬和後者中帶負電的 SiO<sub>2</sub> 塗層之間存在靜電相互作用 (Aranda-García 和 Cristiani-Urbina, 2019; Tian et al., 2018)。另一方面,氫氧化鑭 (La(OH)<sub>3</sub>) 作為最令人鼓舞的吸附劑之一而受到關注,因為它具有有效去除痕量磷酸鹽的巨大潛力,磷酸鹽在水溶液中帶有



負電荷(Fang et al., 2017)。基於上述所提及之因 MFC@Si 吸附劑具有較大的吸附容量,因此本研究去除鉻化合物之吸附劑改由 MFC@Si 進行後續研究。

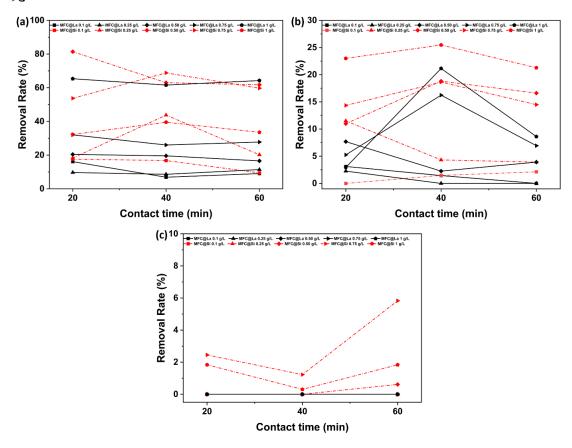


圖 4-2 (a)MFC@Si 和 MFC@La 在鉻濃度為(a)10mg/L、(b)100mg/L 和 (c)1000mg/L 時的除鉻性能



# 4.3 MFC@Si 的吸附性能

#### 4.3.1 吸附劑之特性

MFC@Si 的特性通過 FTIR、BET 和 XRD 進行了分析。FTIR 光譜表示了奈米材料的組成,通過相應化學鍵的拉伸或彎曲來展現。圖 4-3 比較了 MFC@Si 0.05%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%和 0.5%的紅外光譜,它們具有類似的表面功能基團模式。在 4000 到 3500 cm $^{-1}$  之間出現的強烈峰表示H-O-H 的拉伸振動峰(Luo et al.,2019;Zheng et al.,2019)。2975 cm $^{-1}$ 和 1400 cm $^{-1}$  的峰表示 C-H 的拉伸和彎曲振動。C=C 的峰位於 2373 cm $^{-1}$ 。-C=O 的拉伸峰從 1748 cm $^{-1}$  到 1650 cm $^{-1}$ 。此外,Si $^{-1}$ O-Si 鍵的不對稱拉伸振動負責 1087 cm $^{-1}$ 、793 cm $^{-1}$ 和 456 cm $^{-1}$ 的主要帶(Asadbegi et al.,2017;Shatan et al.,2019;F. Zhang et al.,2019)。Si-OH 官能基在 881 cm $^{-1}$  處吸收,並在 1229 cm $^{-1}$  處發現了 Si $^{-1}$ C 的微弱峰(Kulpa-Koterwa et al.,2022)。

圖 4-4 展示了 MFC、原始 MFC@Si 和使用後的 MFC@Si 的 X 射線衍射圖譜。在 Fe 和 Si 的改性之後,20 22.90 (012)、35.36 (104) 和 35.46 (110) 平面出現了銳利而強烈的峰,與立方鐵氧體相(JCPDS 卡片19e0629)相吻合(Fang et al.,2017年)。此外,在 32.67 處出現了低密度的銳利峰(220),觀察到吸附劑的 SiO2 非晶相,這表明修改後的 MFC@Si 保留了反尖晶石結構(Liu et al.,2023年)。然而,在吸附過程後,使用過的 MFC@Si 0.1%發現低密度的微弱峰,這表明重金屬吸附已充分發生。

在進行吸附實驗之前後,提供了 MFC、原始 MFC@Si 和使用後的 MFC@Si 0.1%的 BET 比表面積,這是影響吸附劑行為的重要因素,如表 4-1 所示。本研究還測量了未掺入二氧化矽的 MFC 奈米粒子的 BET 比表面積。MFC@Si 0.1%奈米複合粉末的 BET 比表面積為 152.69 m²/g,遠高於 MFC 的 57.96 m²/g。使用 MFC@Si 作為吸附劑,相對較大的表面積有 利於鉻分子的吸附。



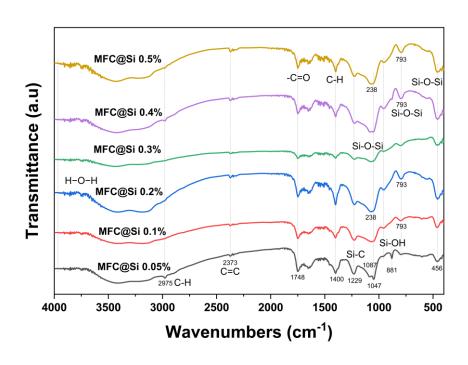


圖 4-3 MFC@Si 吸附劑的原始和使用後的 FT-IR 光譜

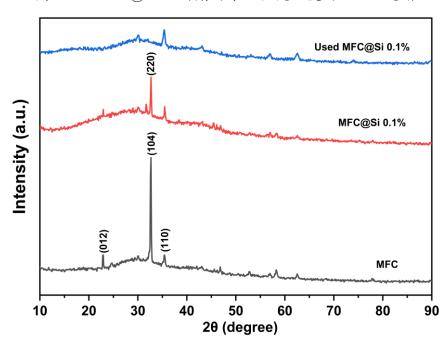


圖 4-4 MFC、MFC@Si 0.1%和使用過的 MFC@Si 0.1%奈米複合材料的 XRD



表 4-1 吸附劑的表面積、BET 比表面積、孔體積和孔徑

吸附劑	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	BET 比表面積 (m²/g)	孔體積 (cm³/g)	孔徑 (nm)
MFC	56.50	57.96	0.073	5.030
MFC@Si 0.05%	59.75	62.22	0.100	6.485
MFC@Si 0.1%	152.69	157.51	0.232	5.902
MFC@Si 0.2%	143.02	147.57	0.240	6.503
MFC@Si 0.3%	135.65	140.03	0.232	6.629
MFC@Si 0.4%	179.09	183.90	0.303	6.608
MFC@Si 0.5%	242.02	248.34	0.417	6.724
Used MFC@Si 0.1%	7.81	8.02	0.087	43.475



# 4.3.2 吸附劑用量之影響

本研究探討了使用不同二氧化矽濃度的吸附劑劑量對吸附劑性能的影響。本研究取 50 mL,且濃度分別為 0.5、1、1.5、2、2.5 和 3 g/L 之吸附劑,分別添加至濃度為 10 mg/L 的合成鉻溶液中。引入不同濃度的MFC@Si 吸附劑進行 24 小時的接觸時間,以達到平衡狀態並研究每種吸附劑的性能。

MFC@Si 劑量的增加顯著提高了鉻去除率和吸附能力,這是由於優越的吸附位點和較大的表面積 (Ferreira et al., 2023; Melliti et al., 2023; Yin et al., 2023)。如果吸附劑劑量超過一定限度,吸附位點的重疊或聚集可能會導致吸附容量降低,這會延長擴散路徑並減少金屬離子可用的整體吸附劑表面積 (Aljohani et al., 2023年)。相比其他二氧化矽濃度,MFC@Si 0.1%表現出最高的鉻去除率和吸附能力。在 MFC@Si 0.1%劑量為 3 g/L 時,鉻去除率約為 80%,吸附能力約為 2.85 mg Cr/g,如圖 4-5 所示。

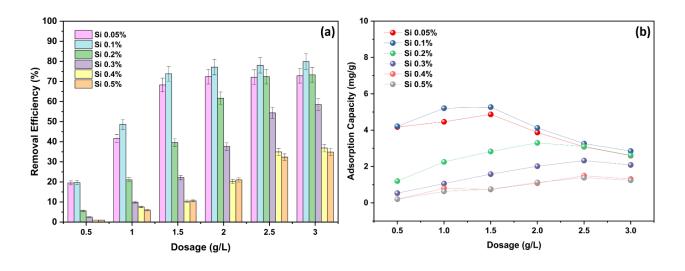


圖 4-5 吸附劑劑量對鉻(a)去除效率和(b)吸附能力的影響



# 4.3.3 接觸時間之影響

為了使吸附達到完全有效,必須在吸附劑和溶液中的溶質之間達到平衡。因此,需要一定的時間來確保吸附達到平衡。接觸時間是達到平衡所需的時間量。圖 4-6 描繪了接觸時間對鉻去除效率和吸附能力的影響。接觸時間實驗的吸附條件是在 10 mg/L 的鉻濃度下,以不同 MFC@Si 濃度的 0.5 g/L 劑量進行。所有的 MFC@Si 奈米顆粒在接觸 30 分鐘後都表現出快速的鉻吸附,之後吸附能力稍微提高(Aljohani et al., 2023; Feng et al., 2012)。最高的去除效率在 240 分鐘時達到約 25%。MFC@Si 0.1%表現出了優異的去除效率,約為 25%,吸附能力約為 5.36 mg Cr/g,而其他類似的吸附劑只能將鉻去除在 20%以下。

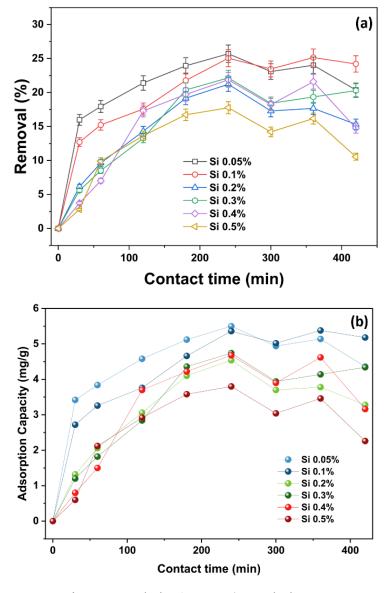
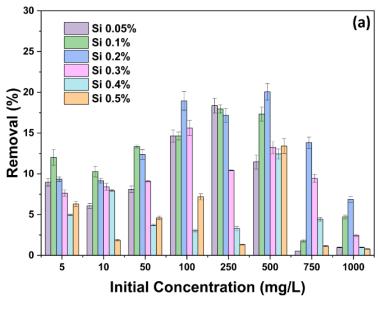


圖 4-6 接觸時間對鉻(a)去除效率和(b)吸附能力的影響



### 4.3.4 初始濃度之影響

圖 4-7 顯示了初始濃度對鉻去除效率和吸附能力的影響,使用 0.5 g/L 的吸附劑劑量進行 24 小時接觸時間。通過鉻去除效率和吸附能力評估了不同濃度下的各種 MFC@Si。MFC@Si 0.1%在不同的鉻濃度下展現了高度的鉻去除效率和吸附能力。MFC@Si 0.1%在 5-500 mg/L 的鉻去除中達到了近 20%的效果。溶液的初始濃度影響著吸附速率,過去的吸附實驗表明,在較低濃度下,吸附速率增加 (Aljohani et al., 2023 年)。金屬在固體和液體相間的界面上沉積被稱為金屬吸附質量轉移過程的廣義定義 (Kavil et al., 2020 年)。



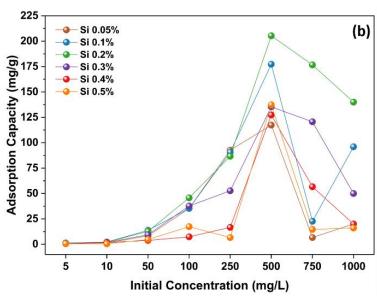
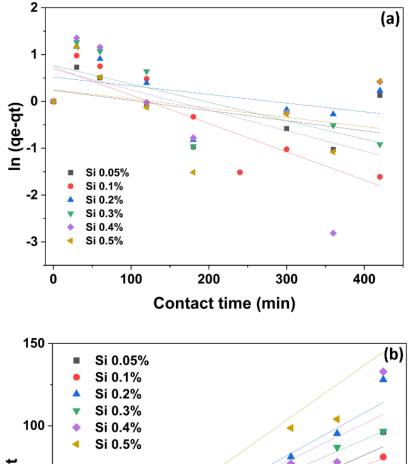


圖 4-7 初始濃度對鉻(a)去除效率和(b)吸附能力的影響



# 4.3.5 動力吸附 (Kinetic absorption)

使用擬一階(pseudo-first-order)和擬二階(pseudo-second-order)機制來解釋吸附動力學數據,並在圖 4-8 中展示了顯著的擬合參數。擬二階動力學模型在 MFC@Si 0.1%中產生了較高的相關係數 (R²)為 0.9838,優於擬一階動力學模型,這表明擬二階吸附模型更適合描述 MFC@Si 吸附劑的吸附過程動力學,由此推斷吸附過程可能是化學吸附,詳表 4-2 所示。



100 - Si 0.3% Si 0.4% Si 0.5% Si 0.5% Contact time (min)

圖 4-8 (a)擬一階化學及(b)擬二階化學之動力學分析



表 4-2 MFC@Si 動力學模型參數總結

		擬一階化學		擬二階化學					
樣品編號	I	Pseudo first orde	r	Pseudo second order					
THE DE WIND WILL	q <sub>e</sub> (mg/g)	$\mathbf{k}_1$	$\mathbb{R}^2$	q <sub>e</sub> (mg/g)	$qe^2$	k <sub>2</sub>	$\mathbb{R}^2$		
MFC@Si 0.05%	0.9978	-0.0000051	0.2826	4.8251	23.2815	0.1841956	0.9755		
MFC@Si 0.1%	0.9939	-0.0000144	0.7529	5.6145	31.5227	0.0059545	0.9838		
MFC@Si 0.2%	0.9981	-0.0000044	0.2079	3.8629	14.9223	0.0121763	0.9386		
MFC@Si 0.3%	0.9960	-0.0000094	0.5239	4.9598	24.5999	0.0034116	0.9309		
MFC@Si 0.4%	0.9956	-0.0000104	0.2854	4.3962	19.3264	0.0045368	0.7986		
MFC@Si 0.5%	0.9980	-0.0000047	0.1309	3.0310	9.18719	0.0171135	0.8018		



#### 4.3.6 等温吸附

對於等溫實驗,將 50mL 濃度從 1 至 1000mg/L 的不同鉻溶液置於 150 至 200rpm 的軌道震盪器中,連續 24 小時以達到絕對平衡。然後去除上清液、過濾,並測量鉻殘留量。

本研究使用 Langmuir 和 Freundlich 模型來解釋吸附動力學數據,並在圖 4-9 中展示了顯著的擬合參數。由表 4-3 中可看出 Freundlich 等溫線模型的相關係數高於 Langmuir 等溫線模型。這表明 Freundlich 等溫線吸附模型更適合描述 MFC@Si 吸附劑的吸附過程動力學,這表明 MFC@Si 具有非均匀的外層且其吸附機制是多層的。另一方面,MFC@Si 0.1%的 R² 值為 0.90250 亦是可接受的,由此也說明吸附過程可以用 Langmuir 模型解釋,該模型得到了最大吸附容量為 123.916 mg Cr/g,如。介孔二氧化矽或矽基吸附劑比較列於表 4-4 中。

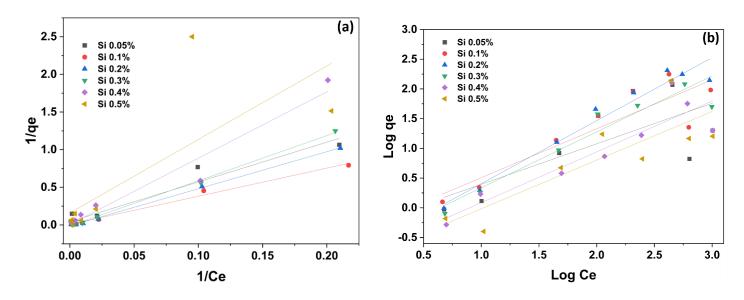


圖 4-9 等溫分析(a) Langmuir 模型以及(b)Freundlich 模型



表 4-3 MFC@Si 等溫模型參數總結

		Langn	nuir	Freundlich			
樣品編號	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	$R_{L}$	$\mathbb{R}^2$	1/n	$K_{\rm f}$ $(min^{-1})$	$\mathbb{R}^2$
MFC@Si 0.05%	22.4820	0.00843	0.70350	0.93101	0.6815	0.51789	0.46957
MFC@Si 0.1%	123.916	0.00216	0.90250	0.98862	0.8233	0.48287	0.77586
MFC@Si 0.2%	86.6551	0.00234	0.89511	0.99858	1.0611	0.22115	0.95098
MFC@Si 0.3%	78.6163	0.00212	0.90415	0.99678	0.9413	0.24897	0.89051
MFC@Si 0.4%	162.074	0.00070	0.96617	0.94891	0.8550	0.17043	0.81197
MFC@Si 0.5%	6.22936	0.01646	0.54860	0.51421	0.8185	0.14642	0.66521

表 4-4 介孔二氧化矽或矽基吸附劑比較

吸附劑	目標污染物	最大吸附能力 (mg/g)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	参考文獻	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -Chitosan	Pb <sup>2+</sup> and Cd <sup>2+</sup>	<b>Pb</b> <sup>2+</sup> 150.33 <b>Cd</b> <sup>2+</sup> 126.26	-	(Amin et al., 2023)	
Alginate-encapsulated silica pillared clay	$Ni^{2+}$	52.776	455	(Sharifian et al., 2023)	
Grafted silica(SiN <sub>2</sub> )	$Cu^{2+}$	15.25	712	(Xu et al., 2018)	
Urea-Silica SBA-15	Cr <sup>6+</sup> ,Cd <sup>2+</sup> &Pb <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup> 26.83 Cd <sup>2+</sup> 30.53 Pb <sup>2+</sup> 43.85	-	(Ezzatkhah et al., 2023)	
SiNL (imidazothiazole Schiff base functionalized silica)	$Cu^{2+}$	110.33	319.23	(Cherif et al., 2023)	
Cross-linked silica aerogels	$Pd^{2+}$	689.65	281.8	(Parale et al., 2023	
FFO@Sil@Chi-DTPA	Pb <sup>2+</sup>	268.01	10.96	(Huang et al., 2022)	
Porous silica microspheres (PSM)	Protein	49.5	1096.95	(Qiang and Zhu, 2022)	
Chitosan-coated magnetic silica coreshell nanoparticles (FO@SD@CS)	$Ag^+$	126.74	-	(Huang et al., 2022)	



# 4.3.7 pH 之影響

水溶液的行為和表面附著位置及吸附劑的表面電荷(Aljohani et al., 2023)都受 pH 值的影響。pH 值影響吸附劑的表面電荷、離子化潛勢以及金屬離子在吸附劑中的分佈。本研究使用 0.05%的 MFC@Si 以 0.5 g/L 的吸附劑劑量進行 24 小時實驗。圖 4-10 顯示 MFC@Si 0.05%的去除效率受溶液的 pH 值影響很大。在酸性 pH 範圍(4-5)中有較好的處除效果,鉻的去除率接近 25%,這是由於鉻化合物(Cr<sup>6+</sup>)的溶解度。此外,在鹼性溶液中,MFC@Si 達到了最高的鉻去除效率 55%,但在 24 小時的接觸時間內 MFC@Si 在吸附物中溶出。因此,在鹼性條件下,吸附物更加混濁。在高 pH 值下,Cr<sup>6+</sup>轉化為 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>複合物,可以被不同的還原劑輕易還原為Cr<sup>3+</sup>。

此外,在鹼性條件下,由於形成不溶性的鉻化合物,使得鉻會發生沉 澱,且氫氧根離子的增加導致形成了鉻的氫氧化物複合物,進一步沉澱為 不溶性的鉻氫氧化物(Cr(OH)<sub>3</sub>)。

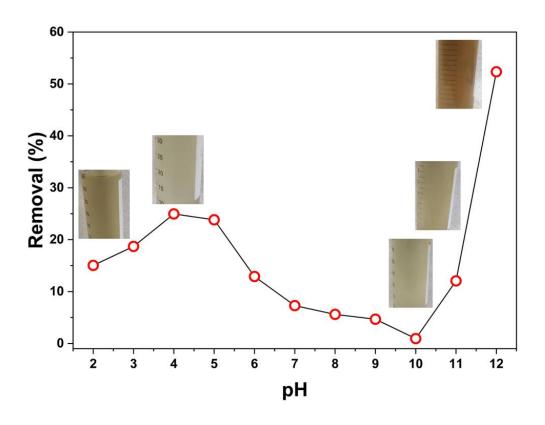


圖 4-10 水溶液 pH 值對鉻去除效率的影響



### 4.3.8 MFC@Si 吸附重複使用性測試

本研究為測試吸附劑 MFC@Si 之重複性,規劃了五次的連續性測試,如圖 4-11 所示。由圖 4-11 可看出五次的重複性測試,MFC@Si 奈米複合材料對於去除鉻的效率有逐次下降的現象,每個循環損失近 5%。 這種還原現象的解釋可能是由於再生過程中二氧化矽的洩漏。 然而,在第 3 次循環時,鉻去除率有明顯下降,因此建議吸附劑使用 3 此後可以重新更換新的吸附劑。

MFC@Si 0.1%在酸性條件下使用最佳劑量(3 g/L)及 HCl 0.5M 溶液 調節 pH 至 6.2 的可重複使用過程。 然後,重複使用的 MFC@Si 可用於進一步的吸附實驗。吸附劑之維修和製造金額如表 4-5 所示。

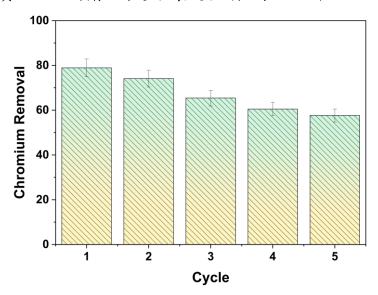


圖 4-11 MFC@Si 吸附劑的重複使用性測試

表 4-5 MFC@Si 吸附劑之維修和製造金額

Chemicals	Quantity	Actual Price	Actual	Used Price
Chemicars	(gr)	(NTD)	Quantity	(NTD)
FeC13. 6H2O	1.622	1720	500 g	5. 58
Glucose	1.802	1700	100 g	30.63
Urea	6.006	4800	1 kg	28. 83
TEOS (mL)	5. 56	1250	500 mL	69. 5
Electricity	2	2. 5	_	5
NaOH 0.1 M	5	240	1000 g	1.2
HC1 0.5M (mL)	29	1120	500 mL	64. 96
Total (NTD) to	o gain aroun	d 50 grams of M	IFC@Si 0.1%	205. 69



### 4.3.9 各種鉻濃度下的吸附性能

為了進一步研究 MFC@Si 0.1%在不同濃度下進行薄膜蒸餾處理的性能,本研究中進行了 3 g/L 的吸附劑劑量。圖 4-12 顯示在 10 mg/L 的濃度下,鉻去除率最高達到約 54.02%。然而,在 100 mg/L 和 1000 mg/L 的濃度下,鉻去除率分別為 15.39%和 7.91%。明顯觀察到,相較於較高濃度的鉻,較低濃度的鉻被迅速吸附,這是因為在濃度較高時,大部分金屬離子因吸附位點的飽和而未被吸附。由於低濃度下存在更多的吸附劑表面積,吸附速率增加(Aljohani et al., 2023; Liu et al., 2023)。超頂液的濃度分別為 4.917 mg/L(10 mg/L)、102.13 mg/L(100 mg/L)和 1015 mg/L(1000 mg/L)。

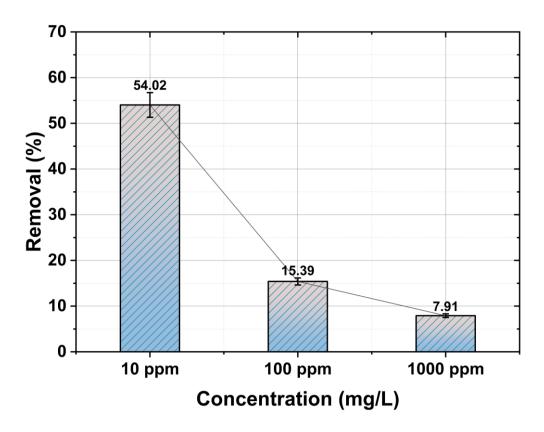


圖 4-12 MFC@Si 0.1%在不同鉻濃度下的性能



# 4.4 慢砂過濾與吸附結合系統的性能

圖 4-13 描述了結合慢砂過濾和吸附處理不同鉻溶液的性能。錳砂在不同濃度下獲得了最高的去除效果,吸附過程提高了慢砂過濾的去除效率。本研究以錳砂作為濾材,並分別以 10 ppm、100 ppm 及 1000 ppm 之合成鉻溶液作為進料液,得到其去除率分別為 87.66%、64.68%及 45.05%。此外,本研究又以石英砂作為濾材,並分別以 10 ppm、100 ppm 及 1000 ppm 之合成鉻溶液作為進料液,得到其去除率分別為 68.97%、52.5%及 41.62%。

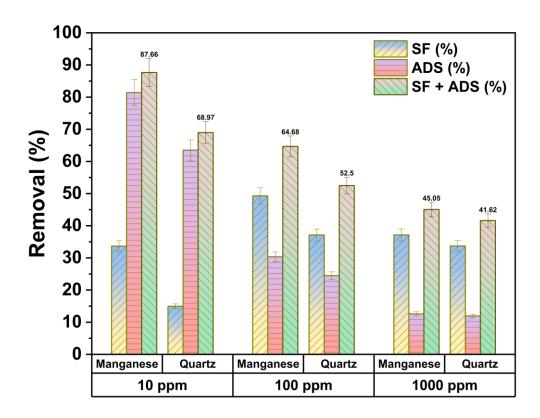


圖 4-13 慢砂過濾和吸附結合處理之效能



# 4.5 參數條件對 AGMD 性能之影響

# 4.5.1 進料溫度對渗透通量與鉻去除率之影響

圖 4-14 顯示了對溫度對冷凝液流量生成及污染物去除的直接影響進行的研究結果。此研究使用了進料溫度的差異。進料濃度調整為 100 ppm。進料流速設定為每分鐘 4L,進料溫度在 40、50、60、70 和 80 ± 5℃之間變化。冷凝端的溫度保持在 20±5℃的恆定值且流速設定為每分鐘 3L。在AGMD 模組的進料槽中添加了 2L 的進料體積。在這個小型實驗中,同時進行了 PTFE/PP 支撐和 0.6mm 的間距厚度的實驗。

圖 4-14 顯示了隨著透水通量的增加,進料溫度上升的情況。膜的渗透驅動力對這種指數相關性有顯著貢獻。進料溫度的上升影響著膜的進料和滲透流之間的溫度差 (△T),以及部分蒸氣壓差 (△P)。在不同的進料溫度差 (20、30、40、50 和 60℃)下,滲透通量分別達到 0.96、1.62、2.4、3.11和 4.37 LMH。滲透通量在每個溫度提高時增加了近兩倍,因此對 AGMD 過程的質量傳遞係數產生了明顯的影響 (Duong et al., 2016)。溫度極化效應降低了 AGMD 過程的實際驅動力,從而使質量傳遞係數的值降低。溫度差的增加還對擴散因子產生了正面影響,由於通過靜止空氣的水蒸氣擴散係數增加,從而導致水蒸氣通量增加(Qtaishat et al., 2008;Reza et al.,2018),而速度的降低則導致斯格密特數的降低。此外,根據安托萬方程的預測,隨著溫度的升高,蒸氣壓呈指數增加(Santos et al., 2021)。此外,進料溫度的增加影響了膜網絡的大小和密度,從而提高了滲透通量 (Alavijeh et al., 2017)。

在進料溫度分別為 40、50、60、70 和 80±5℃時,滲透流中的鉻濃度去除效率分別為 97.01%、97.87%、99.66%、98.63%和 99.67%。高去除率接近 100%,表明進料溫度對膜性能的影響最小。膜的疏水性是其中一個重要的關鍵因素,可能是其卓越性能的原因。然而,一旦進料溫度增加,鉻的去除率則會降低,這指出進料表面張力隨著進料濃度和進料溫度的上升而下降,這對 LEP 值產生了不利影響 (Alkhudhiri et al., 2020)。



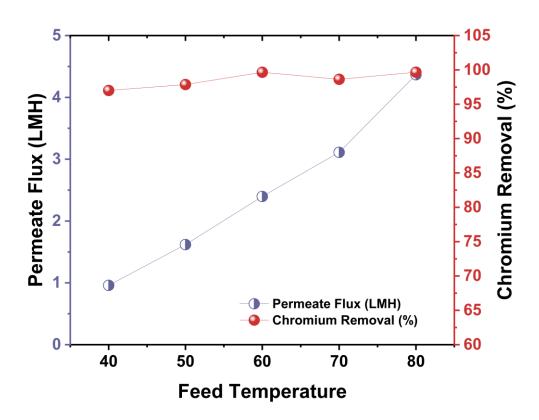


圖 4-14 進料溫度對滲透通量和鉻去除的影響 (空氣間隙寬度為 0.6mm, 鉻濃度為 100ppm; 冷凝端的溫度為 20℃)



# 4.5.2 進料濃度對渗透通量與鉻去除率之影響

本研究觀察了進料濃度溶液的變化,以分析濃度差對冷凝液通量生成和污染物去除的影響,如圖 4-15 所示。作為進料溶液,使用了不同濃度的鉻。進料溶液的濃度變化為 10 ppm、100 ppm 和 1000 ppm,進料溶液的流速為 4 L/m,進料溫度恒定在  $70\pm5$  °C。冷凝端的溫度保持在  $20\pm5$  °C,流速為 3 L/m。在 AGMD 模組中,進料槽供應了 2 L 的進料體積。在這個小型實驗中,使用了 PTFE/PP 支撐的膜和 0.6mm 的間距寬度。

圖 4-15 展示了隨著進料溶液中鉻濃度的增加,平均通量的降低。在進料濃度分別為 10 ppm、100 ppm 和 1000 ppm 時,平均通量分別為 3.26、 3.11 和 2.94 LMH。因此,可以得出水蒸氣壓下降的推論,這反過來會降低跨膜壓力梯度,從而導致通量的降低。結果上,通量的降低可能對黏度濃度產生影響,進而對進料側的極化現象和傳輸係數產生影響,除了鉻鹽的存在導致蒸氣壓的降低。當進料溶液中含有高濃度的鹽類時,會在膜界面附近形成一個額外的邊界層。這個邊界層會與溫度邊界層和速度邊界層垂直。這個濃度邊界層與溫度邊界層共同導致蒸發的驅動力進一步降低,最終導致滲透側通量的降低。

圖 4-15 還顯示了隨著鉻濃度增加,鉻的去除率也有所增加。在進料濃度分別為 10 ppm、100 ppm 和 1000 ppm 時,鉻去除率分別為 98.51%、 98.63%和 99.82%。可能會觀察到高濃度下的膜污染現象。這導致水通量降低,但去除效率卻很高。水通量的下降可能是由於進料溫度增加,從而產生更高的對流力,能夠將更多的污染物驅動到膜表面,這是由於較高的蒸氣壓差所產生的。這將導致大量污染物的快速堆積,形成更厚的污垢層。然而,在低濃度和高濃度下去除效率之間只有輕微的差異。相比之下,Alkhudhiri et al. (2020) 在 1000 ppm 和 1500 ppm 的情況下對於 Pb (II)的去除率分別達到了 98%和 96%。這意味著在靠近膜表面的進料濃度升高時,可能會出現濃度極化現象。因此,滲透通量稍微增加,但滲透品質下降,這是對濕潤現象的反應。



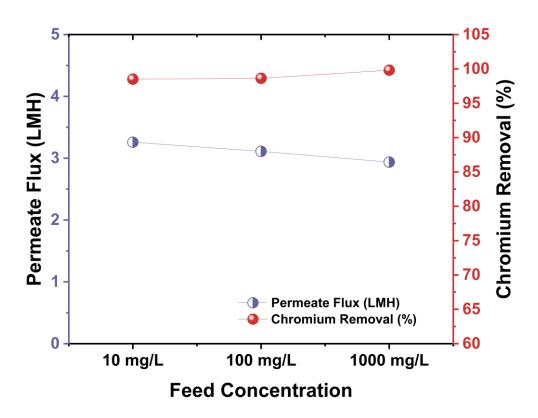


圖 4-15 進料濃度對滲透通量和鉻去除的影響 (空氣間隙寬度為 0.6mm,進料溫度為 70℃;冷凝端的溫度為 20℃)



# 4.5.3 空氣間隙寬度對滲透通量與鉻去除率之影響

圖 4-16 展示了間距寬度變化對滲透通量和污染物去除效率的影響,並在本研究中進行了評估。進料濃度調整為 100 ppm。進料流速設定為每分鐘 4L,間距寬度變化為 0.6、0.9 和 1.1mm。進料溫度調整為  $70\pm5$ °C。冷凝端的溫度恒定在  $20\pm5$ °C,流速設定為每分鐘 3L。在 AGMD 模組的進料槽中添加了 2L 的進料體積。

如圖 4-16 所示,滲透通量受到間距寬度的影響。間距寬度增加會稍微降低滲透通量。在 0.6、0.9 和 1.1mm 的不同間距寬度下,滲透通量分別為 3.58、3.55 和 3.53 kg/m2h。間距寬度為 0.6mm 時獲得了最高的蒸餾通量。此外,先前的研究對 DCMD 模組進行了建模,結果顯示當使用間距時,溫度極化係數顯著增加(Castillo et al., 2019;Ho et al., 2017;Phattaranawik et al., 2001)。這意味著所使用的間距能夠產生巨大的渦流和尾流,從而提高熱傳導係數。Phattaranawik et al, (2001)提出,在 DCMD 中使用填充間距的通道相比無間距的情況下,滲透通量提高了 31-41%。對於所示的間距,由於溫度極化係數的提高,滲透通量增加了 20.5%。與 Yadav et al, (2022)的先前研究相一致,間距在 DCMD 和 AGMD 中的存在使溫度極化係數(TPC)更高。此外,濃度極化係數(CPC)在有間距的情況下更低。顯而易見地,這兩個因素都能夠影響提高平均熱效率,從而增強滲透流中的質量通量。

根據圖 4-16,間距寬度為 0.9 毫米時,鉻的去除率略微下降,達到 97.15%。然而,在 0.6 和 1.1mm 的間距寬度下,鉻的去除率分別為 98.63% 和 98.6%。儘管有輕微的下降,整體的拒絕率仍然保持在 97%以上。鉻的去除沒有受到水通量機制的影響,因為對通量的阻力增加會阻礙熱傳遞。因此,間距寬度對滲透流中的鉻去除影響不大。鉻濃度更多受到濃度梯度(以及膜質量傳遞係數的降低)的限制,而不是受到熱傳遞的影響,因此受到的影響較小(Scheepers et al., 2020)。儘管如此,可以得出結論,AGMD是一種有前景且有效的技術,可降低鉻濃度並實現高度的水回收。



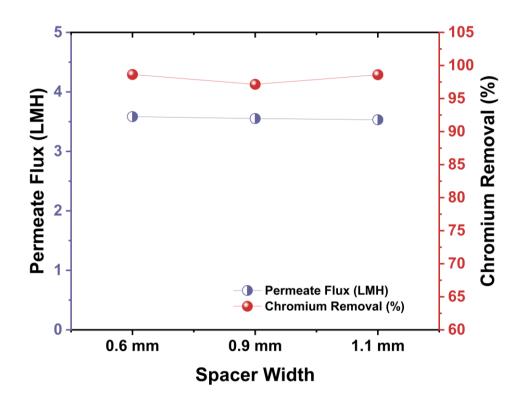


圖 4-16 空氣間隙寬度對滲透通量與鉻去除率的影響 (空氣間隙寬度 為 0.6mm, 進料溫度為 70℃; 冷凝端的溫度為 20℃)



# 4.5.4 進料 pH 對滲透通量與鉻去除率之影響

圖 4-17 展示了進料 pH 值對滲透通量的影響,並在本研究中評估了鉻去除效率。進料濃度調整為 100 ppm。為了研究進料 pH 值對滲透通量和鉻去除效果的影響,調整了不同的進料 pH 值。進料流速設定為每分鐘 4升,間距寬度為 0.6mm。進料溫度調整為  $70\pm5$ °C。冷凝端的溫度恒定在  $20\pm5$ °C,流速設定為 3L/m。在 AGMD 模組的進料槽中添加了 2L 的進料 體積。

圖 4-17 顯示了進料 pH 值對滲透通量和鉻去除的影響。進料 pH 值為 4、5、6 和 7 時的滲透通量分別為 3.40、3.60、3.59 和 3.53 LMH。進料 pH 值的增加保持了相對穩定的滲透通量改善,這表明 pH 值的變化不會影響水蒸氣壓力。此外,pH 增加時觀察到的穩定通量表明在薄膜蒸餾操作期間沒有發生污染和濕潤現象。此外,酸性條件下的水性進料通常保持膜表面的疏水性,這可以促進高滲透通量(Yan et al., 2019)。

在進料 pH 值增加時, 鉻去除效果也出現了相同的結果。進料 pH 值為 4、5、6 和 7 時的鉻去除率分別為 99.89%、99.32%、99.80%和 99.42%。儘管在進料 pH 增加時鉻(III)以 Cr(OH)²+或 Cr(OH)³+形式存在於 pH 值為 4-6 的範圍內, 但鉻去除效果的改善幅度微不足道。此外, 在薄膜蒸餾過程中, 膜表面沒有出現污染和結垢的現象。

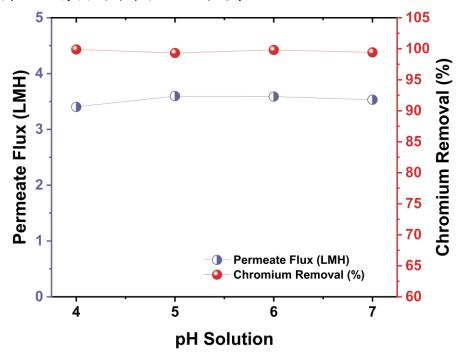


圖 4-17 進料 pH 對滲透通量與鉻去除率的影響 (空氣間隙寬度為 0.6mm, 鉻濃度為 100ppm, 進料溫度為 70℃; 冷凝端的溫度為 20℃)



# 4.6 合成鉻溶液之綜合性能

為了處理受污染的地下水,已確定了慢速砂濾、AGMD 和最佳吸附參數。除了其在除鉻方面的顯著效果外,20cm 厚度的錳砂被認為是慢速砂濾的理想參數。由上述研究成果得出,AGMD 最佳參數為進料溫度  $70^{\circ}$ C、初始 pH 值為 4、間距寬度為 0.6mm、冷凝端的溫度為  $20^{\circ}$ C,進料和冷凝端的的流速分別為 4L/m 和 3L/m。此外,MF@Si 0.1%在吸附過程中的最佳接觸時間為 240 分鐘,劑量為 3 g/L,具有高鉻去除效果。

圖 4-18 展示了對 10 ppm、100 ppm 和 1000 ppm 的鉻溶液進行綜合處理後的滲透通量。為了調查滲透通量,進行了為期 2 小時的氣隙薄膜蒸餾過程。鉻溶液 10 ppm、100 ppm 和 1000 ppm 的平均滲透通量分別為 11.67、11.03 和 10.90 LMH。由於飽和濃度,低濃度下的滲透通量得到了改善,特別是靠近膜表面的地方。水的蒸發導致了靠近膜表面的進料濃度大於主流中的進料濃度,這導致形成薄膜蒸餾的濃度極化現象 (Zhang et al., 2023)。隨著物質濃度的增加,非揮發物質的摩爾分數增加,水活性下降。通過增加非揮發物質的摩爾分數並降低水活性,部分蒸氣壓將下降。因此,濃度極化進一步減小了蒸餾的驅動力,影響其性能 (Dong et al., 2023)。

合成的鉻溶液是在最佳參數條件下進行的,其表現如表 4-6 所示。水的產量分別為 10 ppm、100 ppm 和 1000 ppm,分別為 122.6 mL/h、115.8 mL/h 和 114.4 mL/h。每個處理中也標示了鉻的去除情況,表明濃度為 10 ppm 和 100 ppm 的鉻的總去除率達到 100%,而濃度為 1000 ppm 的鉻的去除率為 99.49%。此外,處理 2L 進料量時,1000 ppm 鉻濃度下的還原鉻質量達到最高點,為 2136 mg Cr,同時獲得的鉻去除量為 112.5 mg/h。



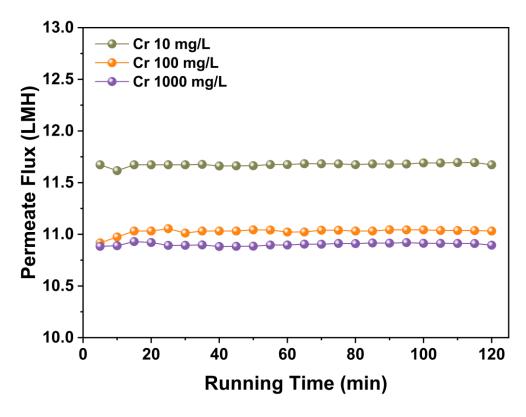


圖 4-18 應用於不同濃度的合成廢水中的慢砂過濾、吸附 AGMD 的綜合 處理

表 4-6 合成鉻溶液上應用綜合處理的鉻去除效果

鉻濃度		10 ppm	100 ppm	1000 ppm
水產量 (r	水產量 (mL/h)		115.8	114.4
	SSF	32.23	15.6	4.658
鉻去除率 (%)	ADS	19.11	9.901	3.355
给 <b>公</b> 除平(%)	MD	100	100	99.44
	Total	100	100	99.49
	SSF	7.133	37.33	100
還原鉻的質量	ADS	2.867	20	68.67
(mg Cr)	MD	12.13	182	1967
	Total	22.13	239.3	2136
鉻去除量(	mg/h)	0.744	10.54	112.5



圖 4-19 展示了對原始受污染地下水進行多種處理方案的滲透通量,包括單一處理的薄膜蒸餾 (MD)、慢速砂過濾 (SSF)+薄膜蒸餾、吸附+薄膜蒸餾,以及 SSF+吸附+薄膜蒸餾的綜合處理。結果顯示,綜合處理的 SSF+吸附+薄膜蒸餾獲得了最高的滲透通量 (12.32 LMH),相比之下,單一處理的 MD(7.40 LMH)、SSF+薄膜蒸餾(10.27 LMH)和吸附+薄膜蒸餾(9.32 LMH)的滲透通量較低。各種參數的初始和最終濃度如表 4-7 所示。顯然可以看出,綜合處理相比單一薄膜蒸餾有較好的水質效果。此外,SSF+吸附+薄膜蒸餾的綜合處理顯示滲透流中的鉻濃度為 0.014 mg/L。這表明滲透品質沒有超過廢水中的鉻濃度限制 (0.5 mg/L)。由於應用 SSF 作為預處理,證實了其去除懸浮固體和可溶性鉻的能力,從而減少污染物的積垢,如圖 4-20 所示。

顯示了各參數的去除效果,同時證明了優越的去除效率。綜合處理觀 察到顯著的通量和令人印象深刻的淨化速率,並防止非揮發物質的存在。

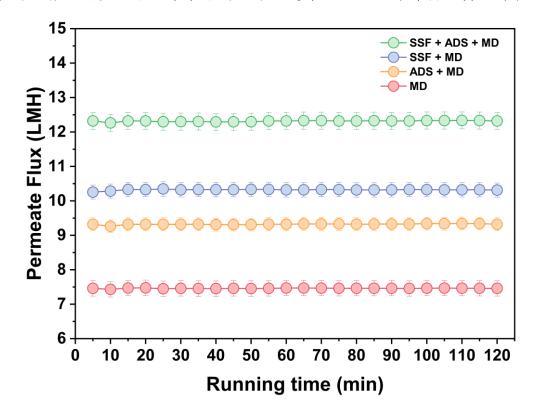


圖 4-19 原始受污染地下水的綜合處理 (進料溫度為 80°C,冷凝端的溫度為 20°C,初 pH 為 3.85,進料流量為 4 L/m,冷凝端的流量為 3 L/m,空氣間隙寬度為 0.6mm)



表 4-7	單一	及	組合	糸	統白	勺處	理	效能
-------	----	---	----	---	----	----	---	----

	濃度								
參數	Ci	MD	SSF + MD		ADS	+ MD	SSF + ADS + MD		
	Cı	$MD_P$	SSF	$MD_P$	ADS	$MD_P$	SSF	ADS	$MD_P$
電導率 (μS/cm)	536.3	17.3	553	2.7	669	6.8	561	783	6.3
濁度 (NTU)	56.73	1.123	0.84	0.3	2.833	0.223	0.867	0.657	0.163
COD (mg/L)	587.7	3.42	316.7	2.6	333.4	1.59	325.8	284.8	1.43
BOD (mg/L)	158.6	1.06	38.9	0.8	76.38	0.51	43.15	35.03	0.33
TSS (mg/L)	46	N.D.	6	N.D.	16	N.D.	6	5	N.D.
PO <sub>4</sub> (mg/L)	1.551	0.01	0.847	0	1.183	0.01	1.432	1.246	0.01
TP (mg/L)	3.212	0.398	2.665	0.3	2.442	0.513	2.735	2.635	0.36
NH <sub>4</sub> (mg/L)	1.89	0.1	1.52	0.1	1.86	0.35	1.49	1.46	0.6
Cr (mg/L)	242.7	1.857	212.7	0.1	214	0.546	206	184.3	0.014

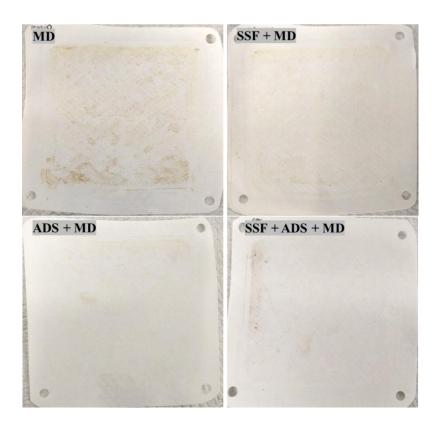


圖 4-20 不同處理系統後之膜外觀



表 4-8 SSF、吸附和 AGMD 處理下各參數的去除效率

	去除效率 (%)										
參數	MD	S	SSF + MD		A	ADS + MD			SSF + A	DS + MI	)
	MD	SSF	MD	Total	ADS	MD	Total	SSF	ADS	MD	Total
電導率	96.77	-3.11	99.51	99.50	-24.74	98.98	98.73	-4.60	-39.57	99.20	98.83
濁度	98.02	98.52	65.48	99.49	95.01	92.12	99.61	98.47	24.23	75.13	99.71
COD	99.42	46.12	99.17	99.55	43.28	99.52	99.73	44.56	12.58	99.50	99.76
BOD	99.33	75.47	97.89	99.48	51.83	99.33	99.68	72.79	18.82	99.06	99.79
TSS	100.00	86.96	100.00	100.00	65.22	100.00	100.00	86.96	16.67	100.00	100.00
PO <sub>4</sub>	99.36	45.39	98.82	99.36	23.73	99.15	99.36	7.67	12.99	99.20	99.36
TP	87.61	17.03	87.24	89.41	23.97	78.99	84.03	14.85	3.66	86.34	88.79
NH4	94.71	19.58	90.79	92.59	1.59	81.18	81.48	21.16	2.01	58.90	68.25
Cr	99.23	12.36	99.96	99.96	11.81	99.74	99.77	15.11	10.52	99.99	99.99



對於薄膜蒸餾後的水產量、鉻還原和鉻減少進行了調查,結果見表 4-9 所示。原始受污染地下水在單一薄膜蒸餾、慢砂過濾+薄膜蒸餾、吸附+薄膜蒸餾和慢砂過濾+吸附+薄膜蒸餾的情況下的水產量分別為 77.67、107.8、97.86 和 129.4 mL/h。而總鉻去除率分別為 99.2%(薄膜蒸餾)、100%("慢砂過濾+薄膜蒸餾"和"慢砂過濾+吸附+薄膜蒸餾")、99.8%(吸附+薄膜蒸餾)。所有處理中的鉻減少達到了 2L 運行中的>480 mg Cr。慢砂過濾+吸附+薄膜蒸餾的綜合處理達到了最高的鉻減少,達到 31.39 mg/h。

表 4-9 同處理系統之鉻去除率,還原鉻的質量,水產量及鉻去除量

			處	理系統	王八和石际王
		MD	SSF+MD	ADS+MD	SSF+ADS+MD
	SSF	-	12.4	-	15.1
鉻去除率	ADS	-	-	11.8	8.93
(%)	MD	99.2	100	99.7	100
	Total	99.2	100	99.8	100
	SSF	-	60	-	73.3
還原鉻的質量	ADS	-	-	57.3	43.3
(mg Cr)	MD	482	425	427	369
	Total	482	485	484	485
水產量 (mL/h)		77.67	107.8	97.86	129.4
(mL/n)		18.7	26.15	23.69	31.39



薄膜蒸餾過程中生成了濃縮的受污染地下水或濃縮物。表 4-10 展示了濃縮受污染地下水的再處理效果。進一步的處理是通過吸附過程進行的,以去除濃縮物中的高濃度鉻化合物。在薄膜蒸餾過程中,鉻的質量增加約為 11.6 至 139.4mg,對於合成鉻溶液(SG)和原始受污染地下水(RG),其濃縮倍數約為 0.9 至 1.6 倍。吸附過程後,原始地下水中的鉻去除率約為 4-12%,在慢砂過濾、吸附和薄膜蒸餾綜合處理中達到了最高的去除率。原始受污染地下水的吸附能力為 10.33 mg Cr/g,還原鉻的質量為 62 mg。

對薄膜蒸餾操作 7 小時的薄膜進行 SEM-EDX 分析,以研究膜污染情況 (圖 4-21)。這些圖像清楚地顯示未使用和已使用的聚四氟乙烯/聚丙烯 (PTFE/PP) 膜之間的差異。未使用的膜呈現出長纖維狀結構,而在受污染的膜中,這些結構幾乎不可見,表明膜表面的污染嚴重程度。與未使用的膜相比,受污染的鉻污染地下水膜的 SEM 分析顯示出非均匀的膜塊堆積層和表面上相當大的結晶鉻鹽結構 (圖 4-21c、d 中的紅色圓圈),中間有類似小結節的結構。這也可以從 EDX 分析中明顯看出,鉻受污染的膜中,Cr元素的組成百分比最高(55.27%),其次是 Ca(1.61%)和 S(1.73%)。

未經處理的受污染地下水中,鉻(Cr)的濃度通常是所有離子中最高的。地下水中的二價離子還可以作為有機物在地下水中的橋樑,導致嚴重的膜污染。亦可檢測到鉻,這可能是由於離子被限制在聚四氟乙烯/聚丙烯(PTFE/PP)膜的孔隙內。這些無機元素的高濃度還可以增加膜的濕潤性,降低膜的截留效果,相比於膜的自然狀態(Khan et al., 2022)。膜表面還存在無機污染物,如硫(S)。硫可以促進鐵硫化物或硫酸鎂對 PTFE/PP 膜的污染。金屬氧化物的存在特徵是氧和金屬的濃度升高。然而,氧的增加也可能是由於碳酸鹽或硫酸鹽離子與鎂和鈣離子結合形成不溶性鹽類時產生的結垢。



主 1 10	濃縮污染地下水再處理性能
衣 4-10	派 循 乃 采 地 卜 水 井 质 理 性 能

		鉻濃度 (mg/L)		M	D	吸附			
樣品	進料	保留	吸附物	質量增加	濃縮倍數	鉻去除率	吸附能力	還原鉻 的質量	
				(mg)	(CF)	(%)	(mg/g)	(mg Cr)	
SG 10 ppm	7.5	13.3	10.2	11.6	1.6	23.31	1.03	6.2	
SG 100 ppm	101	125	118	48	1.1	5.6	2.33	14	
SG 1000 ppm	1023	1043	1009	40	0.9	3.26	11.33	68	
RG (MD)	242.7	288	271	90.6	1.1	5.9	5.67	34	
RG (SF, MD)	212.7	281	268	136.6	1.2	4.63	4.33	26	
RG (ADS, MD)	214	291	262	154	1.2	9.97	9.67	58	
RG (SF, ADS, MD)	184.3	254	223	139.4	1.2	12.2	10.33	62	

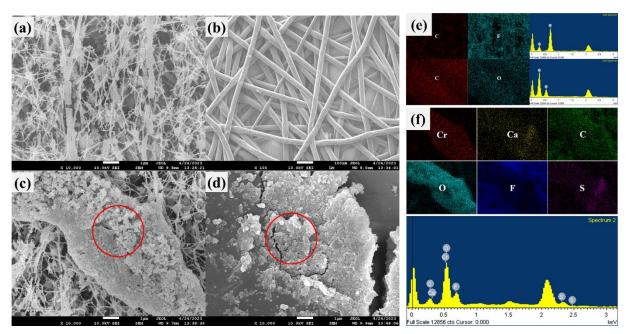


圖 4-21 SEM 圖像: (a)純淨 PTFE 膜, (b)純淨 PP 膜, (c)MD 過程後的 PTFE 及(d)PP; EDX 圖像: (e)純淨膜, (f)MD 過程後的膜



圖 4-22 顯示了 PTFE/PP 膜在 AGMD 設備中運轉 7 小時之性能。 運 行 7 小時後,水滲透通量下降(圖 4-22a),脫鹽率略有下降。初始通量為 13.78 LMH,經過7小時的運行後為9.65 LMH,而初始和最終的脫鹽率分 別達到 99.89%和 98.2%。 此外,標準化通量在7小時運行後達到 0.77(滿 分 1)。 通量水通量的下降係因為污染物附著,導致滲透溶液中電導率增 加。這可以從 SEM-EDX 圖 4-21 看出,活性層(PTFE)和支撐層(PP)的膜 表面均存在著蛋糕狀污染物層。 對滲透水進行鉻的去除效率分析。鉻的濃 度從初始濃度 242.7 mg/L 降至 1.56 mg/L, 其去除率達到 99.4%, 如圖 4-22c 所示。可以得出結論,用於 AGMD 的 PTFE/PP 膜可以作為回收受污 染地下水的一種有前途且可行的解決方案。 此外,先前的研究已經探討了 膜污染和濕潤的對策。 膜表面改性和超疏水膜製造增強了其疏水性並引 入了排斥污染物的表面電荷。新的膜改性和製造可以阻止污染物的附著和 **積聚。膜污染發生後,可以通過反沖洗和反沖脈衝將污染物從膜表面擠出** 並去除,這有助於恢復膜性能並減少污染。近年來,通過在導電膜上誘導 多種電化學反應(ECMs)來減少膜污染/結垢/濕潤,可以避免在電容模型 下形成或沉積有機或無機污染物。ECMs 監測需要與 EIS 技術結合,以實現 膜污染/結垢/濕潤的早期警報 (Ahmed et al., 2022; J. Huang et al., 2021; Soukane et al., 2022).

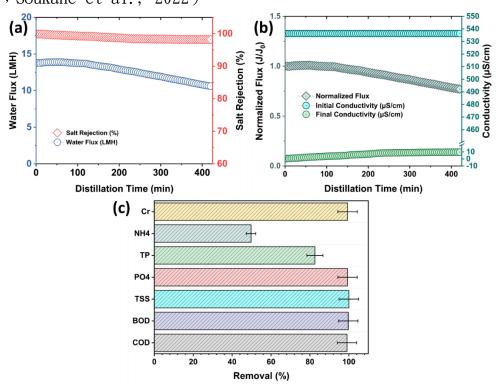


圖 4-22 運行 7 小時之 MD 性能,(a)水通量與脫鹽率、(b) 標準化通量 與電導率以及(c)污染物去除效率的關係。



## 4.7 成本效益分析

根據實驗室規模實驗結果,對於各種處理方案進行的成本效益分析如表 4-11 和表 4-12 所示。多個處理方案包括單一處理 AGMD、SSF+AGMD、ADS+AGMD+SSF、ADS+AGMD 等提供多種處理組合之總成本比較。

其中 AGMD 的總成本最低為 67.65 元,而方案 4(SSF+ADS+MD)的總成本最高,為 681.53 NTD。由上述可知,添加了 MFC@Si 吸附劑會提高整體整治之成本。雖然 AGMD 具有能源消耗,但其總成本相對較低,特別是與替代方案相比。相反,顯然方案 4 和方案 1 之間在效益方面存在重要差異。與此同時,方案 2 和方案 3 的效益稍有不同。值得注意的是,在效益方面,水生產和鉻減少的顯著增加是最重要的考慮因素。在這個情況下,SSA、ADS 和 AGMD 的綜合處理產生了最大的水生產和鉻減少。

為了進行成本效益分析,在本研究中計算每個方案的總效益除以總成本。單一處理 AGMD、SSF+AGMD、ADS+AGMD,以及 SSF+ADS+AGMD 的成本效益比分別為 27.7、13.1、4.2、4.6。儘管單一處理的效益成本比在其他情境中較高,但操作過程中的支出也必須納入考慮,例如膜上的污垢/結垢/濕潤因素,這意味著由於缺乏預處理,膜的更換和清潔必須更加頻繁。為了避免性能下降,如低品質的滲透水和低回收率,需要進行長期監測和頻繁檢查。在未來的研究中,應該對單一處理的維護成本進行評估和檢驗。



表 4-11 各項實驗組合之成本分析

Items	Quantity	Unit	Cost per Product (NTD)	Real Price (NTD)	Real Quantity	Unit
Teening .	Quality	CIII	方案 1: AGMD	Team Tree (T(TD)	real Quality	CIII
		A	ir Gap Membrane Distillation	n (AGMD)		
PTFE/PP membrane	1	m <sup>2</sup>	53.03	2,651.40	1	m <sup>2</sup>
Electricity	5.85	kWh	14.63	2.50	1	kWh
Total			67.65			
Total Cost			67.65			
			方案 2: SSF+AGMD			
			Slow Sand Filtration (S	SF)		
Manganese sand	2.5	kg	125.00	1,250.00	25	kg (1 bag)
Electricity	0.5	kWh	1.25	2.50	1	kWh
Total			126.25			
			ir Gap Membrane Distillatio	` /		
PTFE/PP membrane	1	$m^2$	53.03	2,651.40	1	$m^2$
Electricity	7.85	kWh	19.63	2.50	1	kWh
Total			72.65			
Total Cost			198.90			
			方案 3: ADS+AGME	)		
			Adsorption (ADS)			
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	3.24	g	11.15	1,720.00	500	g
Glucose	3.6	g	61.20	1,700.00	100	g
Urea	12.02	g	57.70	4,800.00	1000	g
TEOS	11.5	mL	284.05	12,350.00	500	mL
Electricity	3	kWh	7.50	2.50	1	kWh
NaOH 0.1M	5	g	1.20	240.00	1000	g
HCl 0.5M	29	mL	64.96	1,120.00	500	mL
Total			487.75			
			ir Gap Membrane Distillation	` /		
PTFE/PP membrane	1	$m^2$	53.03	2,651.40	1	$m^2$
Electricity	6	kWh	15.00	2.50	1	kWh
Total			68.03			
Total Cost			555.78	I T D		
			方案 4: SSF+ADS+AGI			
M 1	2.5	1	Slow Sand Filtration (S	,	2.7	1. (1.1)
Manganese sand	2.5	kg	125.00	1,250.00	25	kg (1 bag)
Electricity	0.5	kWh	1.25	2.50	1	kWh
Total			126.25			
E <sub>2</sub> C1_(II_C	2.24	~	Adsorption (ADS)	1 720 00	500	
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	3.24	g	11.15	1,720.00	500	g
Glucose	3.6	g	61.20	1,700.00	100	g
Urea TEOS	12.02	g ma <sup>T</sup>	57.70	4,800.00	1000	g m <sup>I</sup>
	11.5	mL 1-Wb	284.05	12,350.00	500	mL I-W/b
Electricity	3	kWh	7.50	2.50	l 1000	kWh
NaOH 0.1M HCl 0.5M	5	g m <sup>I</sup>	1.20 64.96	240.00	1000	g mI
	29	mL	487.75	1,120.00	500	mL
Total		A :	ir Gap Membrane Distillation	n (ACMD)		
PTFE/PP membrane	1	$\frac{A}{m^2}$	•	2,651.40	1	$m^2$
Electricity	5.8	m- kWh	53.03 14.50	2,631.40	1 1	m- kWh
Total	3.8	IV AA 11	<b>67.53</b>	2.30	1	V AA 11
Total Cost			681.53			
TOTAL COST			081.53			



表 4-12 各項實驗組合之效益分析

項目	產水 (g)	鉻還原量 (mg)	所消耗之能量 (kWh)	費用	效益 (NTD)
		方案	1: MD		
產水	155.34	481.62	5.85	12.08 NTD/g	1,875.73
鉻還原量	155.34	481.62	5.85	2.50 NTD/kWh	0.03
Total					1,875.76
		方案 2:	SSF+MD		
產水	215.6	485.16	7.85	12.08 NTD/g	2,603.37
鉻還原量	215.6	485.16	7.85	2.50 NTD/kWh	0.04
Total					2,603.41
		方案 3: A	ADS+MD		
產水	195.7	484.24	6	12.08 NTD/g	2,363.08
鉻還原量	195.7	484.24	6	2.50 NTD/kWh	0.03
Total					2,363.11
		方案 4: SSI	F+ADS+MD		
產水	258.72	485.30	5.8	12.08 NTD/g	3,124.04
鉻還原量	258.72	485.30	5.8	2.50 NTD/kWh	0.03
Total					3,124.07

本研究還評估了熱效率與熱傳導傳導之間的關係,如圖 4-23 所示。進料溫度對熱效率和熱傳導影響甚巨大(圖 4-23a)。較高的進料溫度提高了熱效率,同時熱傳導損失較低。此外,在低濃度下達到最高的熱效率,可以注意到較高的濃度受濃度極化的影響可能會阻礙熱傳導,因為熱損失相對較高。然而,0.6mm 的空氣間隔寬度的熱傳導損失幾乎比 1.1mm 低兩個等級。這可能是由於較小的空氣間隔寬度具有更高的流動湍流,可以保持薄的液體邊界層在膜表面,增強質量傳輸,防止濃度極化。進料 pH 對熱效率和熱傳導損失沒有顯著影響,但在 pH 4 和 7 時,熱效率和熱傳導損失的可接受結果更好。此外,整合處理情境(SSF+ADS+AGMD)明顯達到了最高的熱效率和最低的熱傳導損失,這是由於系統中溫度和濃度極化的降低,因此可以提高質量傳輸效率,改善水的渗透和污染物的去除,以獲得更好的排放水質。



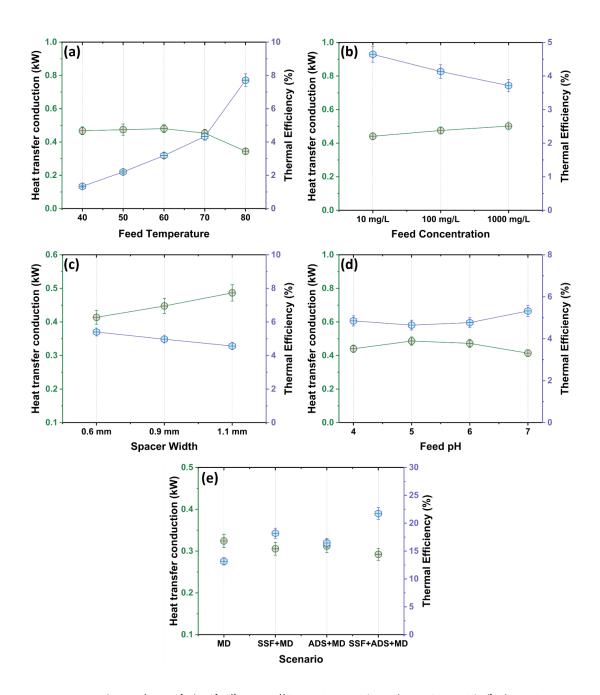


圖 4-23 熱效率和傳熱傳導的影響。 (a)進料溫度、(b)進料濃度、(c)空 氣間隔寬度、(d)進料 pH 值和(e)各種情況



從 MD 系統性能的收集數據中計算了 GOR、SEC 和 LOCW,如表 4-13 所示。GOR 相對於進料溫度進行報告,然而在空氣間隔寬度、進料濃度和進料 pH 方面均發生了輕微變化。增加進料溫度導致 GOR 降低。高進料溫度增加了膜通量,由於進料和滲透膜兩側的溫差增加,進而增加了蒸氣壓差(即最大化驅動力),但同時系統內部的熱損失增加,因此這些熱損失應該通過使用隔熱材料製造單元來進行最小化。此外,最小的空氣間隔寬度、最低的濃度和較低的 pH 顯示出最高的 GOR。可以得出結論,這些因素可以作為 AGMD 中選擇的最佳參數條件。高 GOR 表示該過程能夠有效地將能量輸入轉換為純淨水輸出,這是設計和優化膜蒸餾系統的重要考慮因素。此外,在各種處理方案中也出現了顯著的 GOR 改善。整合處理(SSF+ADS+AGMD)的最高 GOR 達到 0.0350,這意味著使用相對較少的能量產生了大量的蒸汽(純淨水蒸汽)。這是一個理想的結果,意味著該過程在生產純淨水的同時最大程度地減少了能源消耗。

GOR 趨勢與特定能源消耗和水的等化成本成反比。最低的特定能源消耗和等化成本都顯示了最佳參數的可能性。在特定能源消耗方面,相較於其他參數條件,生產一定量淨化水所需的能量較低。因此,提高處理過程的能源效率。就各種處理情境而言,整合處理(SSF+ADS+AGMD)的特定能源消耗和等化成本最低,分別為 2,880.85 和 19,325.91 元。同時顯示,整合處理過程可以作為重金屬污染地下水的可持續處理方法。儘管等化成本和特定能源消耗相較於其他傳統處理方法較高,建議在中試規模實踐中應用可再生能源,如太陽能,以提供多種優勢,例如可用於長期穩定等。



表 4-13 對於參數條件進行獲益輸出比率(GOR),單位耗能量(SEC),均 化水成本(LCOW)分析

進料端之溫度 (℃)	GOR	SEC (kWh/m³)	LCOW (NTD/m <sup>3</sup> )
40	0.0073	46,903.36	124,007.94
50	0.0116	28,448.57	73,486.18
60	0.0152	19,659.83	49,642.57
70	0.0186	14,473.78	38,267.26
80	0.0245	8,127.06	27,259.84
空隙間隔寬度 (mm)	GOR	SEC (kWh/m³)	LCOW (NTD/m <sup>3</sup> )
0.6	0.0105	11,600.59	33,209.35
0.9	0.0097	12,600.66	33,512.06
1.1	0.0099	13,721.76	33,701.81
濃度 (mg/L)	GOR	SEC (kWh/m³)	LCOW (NTD/m <sup>3</sup> )
10 mg/L	0.0095	13,490.49	36,528.35
100 mg/L	0.0090	15,154.89	38,267.26
1000 mg/L	0.0083	16,863.99	40,531.78
рН	GOR	SEC (kWh/m³)	LCOW (NTD/m <sup>3</sup> )
4	0.0096	12,916.77	34,974.82
5	0.0103	13,476.95	33,099.43
6	0.0101	13,139.60	33,178.50
7	0.0100	11,772.22	33,701.81
處理方案	GOR	SEC (kWh/m³)	LCOW (NTD/m <sup>3</sup> )
MD	0.0211	4,757.65	32,187.46
SSF+MD	0.0294	3,442.49	23,191.09
ADS+MD	0.0263	3,808.16	25,548.00
SSF+ADS+MD	0.0350	2,880.85	19,325.91



# 第五章 結論

根據研究實驗結果,本研究結論如下說明:

#### 一、慢砂濾池

- 1. 在不同的鉻濃度下,與石英砂相比,錳砂獲得了最高的去除效果。
- 2. 使用錳砂進行鉻去除時,其去除效率分別為 33.65%(10 mg/L)、49.29% (100 mg/L)和 37.14% (1000 mg/L)。

#### 二、吸附實驗

- 1. 相較於 MFC@La, MFC@Si 具有更高的吸附能力,這是由其提供較大 表面積所證實的,並且其出色的鉻去除效果佐證了這一點。
- 2. 透過 XRD 圖譜顯示,成功合成了具有寬峰和低密度的 MFC@Si。
- 3. 選擇了具有 152.69 m²/g 表面積和 5.9 nm 孔隙大小的 MFC@Si 0.1wt% 進行吸附過程。
- 4. 對於吸附過程,最佳的參數條件被設定為吸附劑用量為 3 g/L,接觸時間為 4 小時(240分鐘),以及 pH 值在 3-4 左右的溶液。
- 5. 對於吸附過程,最佳的參數條件被設定為吸附劑用量為 3 g/L,接觸時間為 4 小時(240分鐘),以及 pH 值在 3-4 左右的溶液。

#### 三、空氣間隙式薄膜蒸餾 (AGMD)

- AGMD 的最佳操作條件為進料溫度為 80℃、冷凝端的溫度為 20℃、 初始 pH 值約在 3-4 之間、進料流速為 4 L/min、冷凝端的流速為 3 L/min,以及空氣間隙寬度為 0.6 mm。
- 2. 在不同的合成地下水中鉻濃度下,進行了 SSF、吸附和 AGMD 的綜合處理。
- 3. 整合處理過程中, 鉻濃度為 10 mg/L、100 mg/L 和 1000 mg/L 的渗透通量分別達到 11.67 LMH、11.03 LMH 和 10.90 LMH。
- 4. 在不同的鉻濃度下,鉻的去除率達到了99%以上。



- 5. 針對不同的處理類型, 渗透通量分別為約 12.32 LMH(SSF+ADS+MD)、 10.27 LMH(SSF+MD)、9.32 LMH(ADS+MD)和 7.40 LMH(MD)。
- 6. MD、SSF+MD、ADS+MD 和 SSF+ADS+MD 的鉻去除率分別達到了 99.23%、99.96%、99.77% 和 99.99%。
- 7. 2L操作容積中的總鉻還原量分別為 485.3 mg(SSF+ADS+MD)、484.2 mg(ADS+MD)、485.2 mg(SSF+MD)和 481.6 mg(MD)。
- 8. SSF+ADS+MD 處理具有最高的產水量,為 129.4 mL/h, 鉻減少量為 31.39 mg/h。
- 9. 各種參數的去除效率大多數達到 99%以上,唯獨 NH4 只有 68.25%, 適用於 SSF+ADS+MD 處理。
- 10. 在使用原始受污染地下水進行綜合處理後,發現污染物附著在 MD 處理後的膜表面上,其中污染物包含鉻 (Cr)、鈣 (Ca)、氟(F)和硫(S)等多種成分。



# 参考文獻

Affam, A. C., & Adlan, M. N. (2013). Operational performance of vertical upflow roughing filter for pre-treatment of leachate using limestone filter media. Journal of Urban and Environmental Engineering, 7(1), 117–125. https://doi.org/10.4090/juee.2013.v7n1.117125

Alavijeh, H. N., Sadeghi, M., Rajaeieh, M., Moheb, A., Sadani, M., & Ismail, A. (2017). Integrated Ultrafiltration Membranes and Chemical Coagulation for Treatment of Baker's Yeast Wastewater. Journal of Membrane Science & Technology, 07(02). https://doi.org/10.4172/2155-9589.1000173

Aljohani, N. S., Kavil, Y. N., Al-Farawati, R. K., Saad Alelyani, S., I Orif, M., Shaban, Y. A., Al-Mhyawi, S. R., Aljuhani, E. H., & Abdel Salam, M. (2023). The effective adsorption of arsenic from polluted water using modified Halloysite nanoclay. Arabian Journal of Chemistry, 16(5), 104652. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104652

Alkhudhiri, A., & Hilal, N. (2017). Air gap membrane distillation: A detailed study of high saline solution. Desalination, 403, 179-186. https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.07.046

Alkhudhiri, A., Hakami, M., Zacharof, M. P., Homod, H. A., & Alsadun, A. (2020). Mercury, arsenic and lead removal by air gap membrane distillation: Experimental study. Water, 12(6). https://doi.org/10.3390/W12061574

Aranda-García, E., & Cristiani-Urbina, E. (2019). Effect of pH on hexavalent and total chromium removal from aqueous solutions by avocado shell using batch and continuous systems. Environmental Science and Pollution Research, 26(4), 3157–3173. https://doi.org/10.1007/s11356-017-0248-z

Asadbegi, S., Bodaghifard, M. A., & Mobinikhaledi, A. (2017). Poly N, N-dimethylaniline-formaldehyde supported on silica-coated magnetic nanoparticles: a novel and retrievable catalyst for green synthesis of 2-amino-. Research on Chemical Intermediates. https://doi.org/10.1007/s11164-017-3200-4

Attia, H., Osman, M. S., Johnson, D. J., Wright, C., & Hilal, N. (2017). Modelling of air gap membrane distillation and its application in heavy metals removal. Desalination, 424, 27-36. https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.09.027

Asif, M. B., Price, W. E., Fida, Z., Tufail, A., Ren, T., & Hai, F. I. (2021). Acid mine drainage and sewage impacted groundwater treatment by membrane distillation: Organic micropollutant and metal removal and membrane fouling.



Journal of Environmental Management, 291(May), 112708. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112708

Bhateria, R., & Singh, R. (2019). A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. Journal of Water Process Engineering, 31(April), 100845. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100845

Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., Dotto, G. L., & Duran-Valle, C. J. (1979). Adsorption in Water Treatment. In IAHS-AISH Publication (International Association of Hydrological Sciences-Association Internationale des Sciences Hydrologiques). Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.14390-2

Castillo, E. H. C., Thomas, N., Al-Ketan, O., Rowshan, R., Abu Al-Rub, R. K., Nghiem, L. D., Vigneswaran, S., Arafat, H. A., & Naidu, G. (2019). 3D printed spacers for organic fouling mitigation in membrane distillation. Journal of Membrane Science, 581(January), 331–343. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.040

Cai, J., & Guo, F. (2017). Study of mass transfer coefficient in membrane desalination. Desalination, 407, 46-51. https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.12.013

Chen, J., Chen, R., & Hong, M. (2015). Influence of pH on hexavalent chromium reduction by Fe(II) and sulfide compounds. Water Science and Technology, 72(1), 22–28. https://doi.org/10.2166/wst.2015.179

Dias, A. M. G. C., Hussain, A., Marcos, A. S., & Roque, A. C. A. (2011). A biotechnological perspective on the application of iron oxide magnetic colloids modified with polysaccharides. Biotechnology Advances, 29(1), 142–155. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.10.003

Dong, C., Huang, Y., & Zhang, L. (2023). Slug flow-enhanced vacuum membrane distillation for seawater desalination: Flux improvement and antifouling effect. Separation and Purification Technology, 320(February), 124178. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124178

Dow, N., Zhang, J., Duke, M., Li, J. D., Gray, S., & Ostarcevic, E. (2008). Membrane distillation of brine wastes.

Duong, H. C., Duke, M., Gray, S., Cooper, P., & Nghiem, L. D. (2016a). Membrane scaling and prevention techniques during seawater desalination by air gap membrane distillation. Desalination, 397, 92–100. https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.06.025



Duong, H. C., Duke, M., Gray, S., Cooper, P., & Nghiem, L. D. (2016b). Membrane scaling and prevention techniques during seawater desalination by air gap membrane distillation. Desalination, 397, 92–100. https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.06.025

Eykens, L., Hitsov, I., De Sitter, K., Dotremont, C., Pinoy, L., Nopens, I., & Van der Bruggen, B. (2016). Influence of membrane thickness and process conditions on direct contact membrane distillation at different salinities. Journal of Membrane Science, 498, 353-364. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.037

Fang, L., Shi, Q., Nguyen, J., Wu, B., Wang, Z., & Lo, I. M. C. (2017). Removal Mechanisms of Phosphate by Lanthanum Hydroxide Nanorods: Investigations using EXAFS, ATR-FTIR, DFT, and Surface Complexation Modeling Approaches. Environmental Science and Technology, 51(21), 12377–12384. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03803

Feng, L., Cao, M., Ma, X., Zhu, Y., & Hu, C. (2012). Superparamagnetic high-surface-area Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. Journal of Hazardous Materials, 217–218, 439–446. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.073

Ferreira, D. C. M., dos Santos, T. C., Coimbra, J. S. dos R., & de Oliveira, E. B. (2023). Chitosan/carboxymethylcellulose polyelectrolyte complexes (PECs) are an effective material for dye and heavy metal adsorption from water. Carbohydrate Polymers, 315(May). https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120977

Garcia-Payo, M. C., Izquierdo-Gil, M. A., & Fernández-Pineda, C. (2000). Air gap membrane distillation of aqueous alcohol solutions. Journal of Membrane Science, 169(1), 61-80. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00326-9

Hitsov, I., Eykens, L., De Sitter, K., Dotremont, C., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., & Nopens, I. (2016). Calibration and analysis of a direct contact membrane distillation model using Monte Carlo filtering. Journal of Membrane Science, 515, 63-78. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.041

Ho, C. D., Chen, L., Huang, M. C., Lai, J. Y., & Chen, Y. A. (2017). Distillate flux enhancement in the air gap membrane distillation with inserting carbon-fiber spacers. Separation Science and Technology (Philadelphia), 52(18), 2815–2826. https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1367809

Jia, H., Huang, W., Han, Y., Wang, Q., Wang, S., Dai, J., Tian, Z., Wang, D., Yan, H., & Lv, K. (2020). Systematic investigation on the interaction between SiO2



nanoparticles with different surface affinity and various surfactants. Journal of Molecular Liquids, 304, 112777. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112777

Kaushal, A. (2017). Adsorption Phenomenon and its Application in Removal of Lead from Waste Water: A Review. International Journal of Hydrology, 1(2), 38–47. https://doi.org/10.15406/ijh.2017.01.00008

Kavil, Y. N., Shaban, Y. A., Alelyani, S. S., Al-Farawati, R., Orif, M. I., Ghandourah, M. A., Schmidt, M., Turki, A. J., & Zobidi, M. (2020). The removal of methylene blue as a remedy of dye-based marine pollution: a photocatalytic perspective. Research on Chemical Intermediates, 46(1), 755–768. https://doi.org/10.1007/s11164-019-03988-w

Kevin R, O., Vo, K. T., Michaelis, S., & Paddon, C. (1997). Recombination-mediated PCR-directed plasmid construction in vivo in yeast. Nucleic acids research, 25(2), 451-452. DOI: 10.1093/nar/25.2.451

Khalifa, A., Lawal, D., Antar, M., & Khayet, M. (2015). Experimental and theoretical investigation on water desalination using air gap membrane distillation. Desalination, 376, 94-108. https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.08.016

Khan, A., Yadav, S., Ibrar, I., Al Juboori, R. A., Razzak, S. A., Deka, P., Subbiah, S., & Shah, S. (2022). Fouling and Performance Investigation of Membrane Distillation at Elevated Recoveries for Seawater Desalination and Wastewater Reclamation. Membranes, 12(10). https://doi.org/10.3390/membranes12100951

Khayet, M., & Matsuura, T. (2004). Pervaporation and vacuum membrane distillation processes: modeling and experiments. AIChE journal, 50(8), 1697-1712. https://doi.org/10.1002/aic.10161

Khayet, M. (2011). Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. Advances in colloid and interface science, 164(1-2), 56-88. https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.005

Kulpa-Koterwa, A., Ryl, J., Górnicka, K., & Niedziałkowski, P. (2022). New nanoadsorbent based on magnetic iron oxide containing 1,4,7,10-tetraazacyclododecane in outer chain (Fe3O4@SiO2-cyclen) for adsorption and removal of selected heavy metal ions Cd2+, Pb2+, Cu2+. Journal of Molecular Liquids, 368, 120710. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120710

Lawson, K. W., & Lloyd, D. R. (1997). Membrane distillation. Journal of membrane Science, 124(1), 1-25.

Lee, S. M., Kim, W. G., Laldawngliana, C., & Tiwari, D. (2010). Removal behavior of surface modified sand for Cd(II) and Cr(VI) from aqueous solutions.



Journal of Chemical and Engineering Data, 55(9), 3089–3094. https://doi.org/10.1021/je901094h

Lipponen, A., Koeppel, S., & Sarah, T.-L. (2022). The United Nations World Water Development Report 2022: Groundwater: Making the Invisible Visible. https://doi.org/10.1111/1740-9713.01654

Liu, Z., Lei, M., Zeng, W., Li, Y., Li, B., Liu, D., & Liu, C. (2023). Synthesis of magnetic Fe3O4@SiO2-(-NH2/-COOH) nanoparticles and their application for the removal of heavy metals from wastewater. Ceramics International, 49(March), 20470–20479. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.177

Liu, H., Luo, S. hua, Yan, S. xue, Wang, Q., Hu, D. bei, Wang, Y. ling, Feng, J., & Yi, T. F. (2019). High-performance α-Fe2O3/C composite anodes for lithium-ion batteries synthesized by hydrothermal carbonization glucose method used pickled iron oxide red as raw material. Composites Part B: Engineering, 164(January), 576–582. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.084

Luo, Y., Liu, M., Chen, Y., Wang, T., & Zhang, W. (2019). Preparation and regeneration of iron-modified nanofibres for low-concentration phosphorus-containing wastewater treatment. Royal Society Open Science, 6(9). https://doi.org/10.1098/rsos.190764

Mahajan, R., Suriyanarayanan, S., & Nicholls, I. A. (2021). Improved solvothermal synthesis of  $\gamma$ -Fe2O3 magnetic nanoparticles for SiO2 coating. Nanomaterials, 11(8). https://doi.org/10.3390/nano11081889

Manna, A. K., Sen, M., Martin, A. R., & Pal, P. (2010). Removal of arsenic from contaminated groundwater by solar-driven membrane distillation. Environmental Pollution, 158(3), 805–811. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.002

Mason, E. A., & AP, M. (1983). Gas transportin porous media: the dusty-gas model.

Mariana, M., Abdul, A. K., Mistar, E. M., Yahya, E. B., Alfatah, T., Danish, M., & Amayreh, M. (2021). Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption. Journal of Water Process Engineering, 43(June), 102221. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102221

Melliti, A., Yılmaz, M., Sillanpää, M., Hamrouni, B., & Vurm, R. (2023). Low-cost date palm fiber activated carbon for effective and fast heavy metal adsorption from water: Characterization, equilibrium, and kinetics studies. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 672(May). https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131775



Nicola, R., Costișor, O., Ciopec, M., Negrea, A., Lazău, R., Ianăși, C., Picioruș, E. M., Len, A., Almásy, L., Szerb, E. I., & Putz, A. M. (2020). Silica-coated magnetic nanocomposites for Pb2+ removal from aqueous solution. Applied Sciences (Switzerland), 10(8). https://doi.org/10.3390/APP10082726

Pal, P., & Manna, A. K. (2010). Removal of arsenic from contaminated groundwater by solar-driven membrane distillation using three different commercial membranes. Water Research, 44(19), 5750–5760. https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.031

Phattaranawik, J., Jiraratananon, R., Fane, A. G., & Halim, C. (2001). Mass flux enhancement using spacer filled channels in direct contact membrane distillation. Journal of Membrane Science, 187(1–2), 193–201. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00344-1

Phattaranawik, J., Jiraratananon, R., & Fane, A. G. (2003). Effect of pore size distribution and air flux on mass transport in direct contact membrane distillation. Journal of Membrane Science, 215(1-2), 75-85. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00603-8

Qtaishat, M., Matsuura, T., Kruczek, B., & Khayet, M. (2008). Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation. Desalination, 219(1–3), 272–292. https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.05.019

Rácz, G., Kerker, S., Kovács, Z., Vatai, G., Ebrahimi, M., & Czermak, P. (2014). Theoretical and experimental approaches of liquid entry pressure determination in membrane distillation processes. Periodica Polytechnica: Chemical Engineering, 58(2), 81-91. https://doi.org/10.3311/PPch.2179

Reza, M., Kebria, S., & Rahimpour, A. (2018). Membrane Distillation: Basics, Advances, and Applications. 1–21. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.86952

Santos, P. G., Scherer, C. M., Fisch, A. G., & Rodrigues, M. A. S. (2021). Membrane distillation: Pre-treatment effects on fouling dynamics. Membranes, 11(12), 1–8. https://doi.org/10.3390/membranes11120958

Saravaia, H., Ramanuj, R., & Chanchpara, A. (2022). Mesoporous silica-coated  $\alpha$ -Fe2O3/C nanoparticles as an efficient adsorbent for cationic dye removal. Journal of the Iranian Chemical Society, 19(3), 873–883. https://doi.org/10.1007/s13738-021-02349-y

Scheepers, D. M., Tahir, A. J., Brunner, C., & Guillen-Burrieza, E. (2020). Vacuum membrane distillation multi-component numerical model for ammonia



recovery from liquid streams. Journal of Membrane Science, 614(April), 118399. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118399

Shaheen, A., AlBadi, S., Zhuman, B., Taher, H., Banat, F., & AlMarzooqi, F. (2022). Photothermal air gap membrane distillation for the removal of heavy metal ions from wastewater. Chemical Engineering Journal, 431(P1), 133909. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133909

Sharafi, Z., Bakhshi, B., Javidi, J., & Adrangi, S. (2018). Synthesis of silicacoated iron oxide nanoparticles: Preventing aggregation without using additives or seed pretreatment. Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 17(1), 386–395. https://doi.org/10.22037/ijpr.2018.2160.

Shatan, A. B., Venclíková, K., Zaso, B. A., & Patsula, V. (2019). Antibacterial Silver-Conjugated Magnetic Nanoparticles: Design, Synthesis Antibacterial Silver-Conjugated Magnetic Nanoparticles: Design, Synthesis and Bactericidal Effect. March 2020. https://doi.org/10.1007/s11095-019-2680-x

Smolders, K. F. A. C. M., & Franken, A. C. M. (1989). Terminology for membrane distillation. Desalination, 72(3), 249-262.

Sreedhara, S. S., & Tata, N. R. (2013). A novel method for measurement of porosity in nanofiber mat using pycnometer in filtration. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 8(4), https://doi.org/10.1177/155892501300800408

Sze, Y. S., Aris, A., Zaidi, N. S., & Bahrodin, M. B. (2021). Performance of Sand Filtration System with Different Sand Bed Depth for Polishing Wastewater Treatment. Journal of Environmental Treatment Techniques, 9(2), 451–456. https://doi.org/10.47277/jett/9(2)456

Tian, Q. hua, Wang, X. yang, Mao, F. fang, & Guo, X. yi. (2018). Absorption performance of DMSA modified Fe3O4@SiO2 core/shell magnetic nanocomposite for Pb2+ removal. Journal of Central South University, 25(4), 709–718. https://doi.org/10.1007/s11771-018-3775-y

Wang, H., Yu, Y. F., Chen, Q. W., & Cheng, K. (2011). Carboxyl-functionalized nanoparticles with magnetic core and mesopore carbon shell as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. Dalton Transactions, 40(3), 559–563. https://doi.org/10.1039/c0dt01170c

Wang, K. Y., Yang, Q., Chung, T. S., & Rajagopalan, R. (2009). Enhanced forward osmosis from chemically modified polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes with a thin wall. Chemical Engineering Science, 64(7), 1577-1584. https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.12.032



- Woods, J., Pellegrino, J., & Burch, J. (2011). Generalized guidance for considering pore-size distribution in membrane distillation. Journal of membrane science, 368(1-2), 124-133. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.041
- Wu, R., Liu, J. H., Zhao, L., Zhang, X., Xie, J., Yu, B., Ma, X., Yang, S. T., Wang, H., & Liu, Y. (2014). Hydrothermal preparation of magnetic Fe3O4@C nanoparticles for dye adsorption. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(2), 907–913. https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.02.005
- Xu, J., Singh, Y. B., Amy, G. L., & Ghaffour, N. (2016). Effect of operating parameters and membrane characteristics on air gap membrane distillation performance for the treatment of highly saline water. Journal of Membrane Science, 512, 73-82. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.010
- Xuan, S., Hao, L., Jiang, W., Gong, X., Hu, Y., & Chen, Z. (2007). A facile method to fabricate carbon-encapsulated Fe3O4 core/shell composites. Nanotechnology, 18(3). https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/3/035602
- Yan, Z., Yang, H., Qu, F., Zhang, H., Rong, H., Yu, H., Liang, H., Ding, A., Li, G., & van der Bruggen, B. (2019). Application of membrane distillation to anaerobic digestion effluent treatment: Identifying culprits of membrane fouling and scaling. Science of the Total Environment, 688, 880–889. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.307
- Yin, S., López, J. F., Solís, J. J. C., Wong, M. S., & Villagrán, D. (2023). Enhanced adsorption of PFOA with nano MgAl2O4@CNTs: influence of pH and dosage, and environmental conditions. Journal of Hazardous Materials Advances, 9(January), 100252. https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100252
- Zhang, J., Dow, N., Duke, M., Ostarcevic, E., & Gray, S. (2010). Identification of material and physical features of membrane distillation membranes for high performance desalination. Journal of membrane science, 349(1-2), 295-303. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.056
- Zhang, J., Duke, M., Hoang, M., Xie, Z., Groth, A., Tun, C., & Gray, S. (2013). Modelling of vacuum membrane distillation. Journal of membrane science, 434, 1-9. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.048
- Zhang, F., Shen, B., & Jiang, W. (2019). Hydrolysis extraction of diosgenin from Dioscorea nipponica Makino by sulfonated magnetic solid composites.
- Zhang, Y., Sun, J., & Guo, F. (2023). Performance enhancement for membrane distillation by introducing insoluble particle fillers in the feed. Desalination, 558(February), 116624. https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116624



Zhao, L., Lu, X., Wu, C., & Zhang, Q. (2016). Flux enhancement in membrane distillation by incorporating AC particles into PVDF polymer matrix. Journal of Membrane Science, 500, 46-54. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.010

Zheng, J., Liu, Z. Q., Zhao, X. S., Liu, M., Liu, X., & Chu, W. (2012). One-step solvothermal synthesis of Fe3O4@C core-shell nanoparticles with tunable sizes. Nanotechnology, 23(16). https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/16/165601

Zheng, G., Wu, C., Wang, J., Mo, S., Zou, Z., Zhou, B., & Long, F. (2019). Space-Confined Effect One-Pot Synthesis of γ-AlO(OH)/MgAl-LDH Heterostructures with Excellent Adsorption Performance. Nanoscale Research Letters, 14(1). https://doi.org/10.1186/s11671-019-3112-x

土地污染場址查詢,土壤及地下水污染整治基金管理會, https://sgw.epa.gov.tw/ContaminatedSitesMap/Default.aspx

梁書豪、簡華逸、郭育嘉、楊宗翰、高志明。土壤及地下水整治技術 發展簡介,國立中山大學環境工程研究所。

李林澄、徐云兰。磁性吸附材料的製備及其對六價鉻離子的吸附性能研究,重慶理工大學化學化工學院(2020)



# 土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

# 111 年度專案成果績效自評表

# 一、 專案基本資料

填表	日	期	:	112	年	7	月	14	日	

專案性質	■實驗性質	□非實驗性質	專案類別	□先導型■研究型□模場型			
研究主題	■整治	□調查	□其他				
執行機構	中原大學環境	竟工程學系	專案主持人	游勝傑			
專案名稱	結合 MD 串	結合 MD 串連模組與鑭系磁性吸附劑加強重金屬污染地下水整治					
專案執行期程	□申請階段	□期中	■期末				

## 二、 成果績效自評

# (一) 學術面

項目	7 4 14 14	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
	1.國內投稿	(1)論文					出發表名稱)
	(篇數)	(2)研討會論文	1	0	1		
	2.國外投稿	(1)期刊論文	1	0	1		
A 學	(篇數)	(2)國際研討會論 文發表	0	0	1		
術	術 3.報告	(1)技術報告					
產出	(篇數)	(2)研究報告	1	0	1		
四	4.專著 (本數)						
活	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
動		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
	6.研發改良	(1)已開發技術					
	技術(項數)	(2)技術平台					
В	7.研發人員	(1)碩士	2	0	2		
人」	(人數)	(2)博士					
             		(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
"	8.研究團隊	(3)形成研究中心	1	0	1		
	(個數)	(4)形成實驗室					
	·他指標 自行命名)	(請自填)					



# (二)產業面

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 因或專利、技術 轉移相關詳細資 料)
A 智慧 財産權		已     發明       核     新型/設計       合計     發明       前     新型/設計       合計					
	2.先期技術 成果移轉	件數 授權金(仟元) 衍生利益金 (仟元)					
B 研發 技術轉	3.技術移轉 (專利)	件數 授權金(仟元) 衍生利益金 (仟元)					
移	4.技術移轉 (應用技術)	件數 授權金(仟元) 衍生利益金 (仟元)					
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數) (2)品種/系 (件數)					
	6.促成合作 研究	件數 金額(仟元)					
C 產學 研合作	7.促成投資	件數 投資金額 (仟元)					
	8.促成取得 業界科專	件數 業界投資金額 (仟元)					
9.其他指 (請自行		(請自填)					



#### (三)政策面

項目	E	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 因或其他詳細資 料)
	1.技術服務	次數					
A    服務	1.4文两为64分	收入(仟元)					
便民	2.諮詢服務	次數					
	乙. 昭 时 月尺7万	收入(仟元)					
B 政策	3.協助政府推動	(1)政策					
政 R    推動	(件數)	(2)法規					
C	4.整治技術提升(%	<b>%</b> )					
技術							
效益	0.1C)   NG WAXX   (70)						
	·他指標 自行命名)	(請自填)					

# 三、 請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果,具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。(200字為限)

### 學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)

本計畫所發展之薄膜蒸餾系統,相較於離子交換法、逆滲透法等,成本更低且具有長遠意義性和可發展性,並結合砂濾及吸附單元進行水中重金屬去除,因此未來將據此為基礎發展廉且使用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未來建立商業化模組後,可結合物聯網及時監測裝置等技術,深具未來發展性。本計畫預期投稿1篇論文、國際期刊投稿1篇、完成1篇研究報告,並培育2位碩士生。

#### 產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)

無

政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、污染址管理等政策及法規研訂之參考)

無



# 四、 主要研究人力

請依照「專案主持人」、「協同主持人」、「專任人員」及「兼任人員」等類別之順序分別填寫

			在本研究專案內擔任之具體	*每月平均投入
姓名	服務機構/系所	職稱	工作性質、項目及範圍	工作日數比率(%)
游勝傑	中原大學 環境工程學系	教授	負責整體研究之規劃與協調	25
盧俊宇	中原大學 環境工程學系	碩士生	負責薄膜蒸餾模組測試	60
陳筠閔	中原大學 環境工程學系	碩士生	吸附劑製備及吸附實驗	60

## 五、 產業界資源投入表

投入資源類別	數量	說明
1.自籌款	元	無
2.人力	人月	無
3.設備		無
4.其他資源 (請自行增列)		無