



行政院環境保護署

105 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

建構電容去離子系統整合模組處理 含砷地下水之先驅試驗

期末報告(定稿)

主辦單位： 行政院環境保護署

專案執行單位：國立臺灣大學／環境工程學研究所

專案主持人：侯嘉洪 副教授

專案執行期間：104 年 11 月 17 日起至

105 年 11 月 16 日止

中華民國 105 年 12 月 印製



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

申請計畫書 期中報告
修正計畫書 期末報告 審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 自訂	主持人：侯嘉洪 NO：10	
計畫名稱	建構電容去離子系統整合模組處理含砷地下水之先驅試驗		
政策性審查意見		計畫單位回覆	
1. 請依專案計畫書標準格式撰寫，勿刪除表單及格式，各項次說明或表格勿跨頁。		謝謝委員意見，已修正表單格式，並調整表格至未跨頁，詳見修正計畫書。	
2. 「消耗性器材費」請將原說明欄位之敘述移至項目名稱欄位，於說明欄位補充說明其用途。		謝謝委員意見，已將原說明欄位之敘述移至項目名稱欄位，並於說明欄位補充說明其用途，詳見修正計畫書。	
3. 「租賃費」應填寫出差、採樣...等之起訖地點。		謝謝委員意見，已補充說明採樣之起訖地點，詳見修正計畫書。	
4. 差旅費請依據行政院 103 年 7 月 7 日公告之「國內出差旅費報支要點」編列。		謝謝委員意見，已參照「國內出差旅費報支要點」編列差旅費，詳見修正計畫書。	
5. 如編列參加成果發表會之相關費用，單據日期需於計畫執行期程內，始得核銷。		謝謝委員提醒，本執行單位會注意單據日期是否符合規定。	
6. 本計畫經費編列如有浮編不實之虞，期末檢具核銷審查未通過，將扣除該編列款項，不予以補助（或追繳）。		謝謝委員提醒，本計畫之經費皆依實際需求進行編列。	
技術性審查意見		計畫單位回覆	
委員 1			
1. 本計畫為延續「以電容去離子技術移除地下水中砷之研究」之計畫，進行整合模組處理含砷地下水之先驅測試，值得進一步執行。		謝謝委員肯定，本研究計畫將延續 104 年度的研究成果，考量執行模場試驗可能遭遇之困難與干擾，進行 CDI 技術處理含砷地下水之先驅試驗。預計將建構電容去離子技術系統整合模組，推動 CDI 技術，未來可以進行土壤地下水整治之模場計畫與實場應用。	
2. 採取含砷之實際地下水體，建議應先規劃在何處採樣，並應考量其含砷濃度。		謝謝委員意見，本計畫擬於嘉義縣溪口鄉之區域性地下水水質監測井進行實際地下水體之採樣工作。由 2013 年高等人於「農地砷、汞汙染調查及管理策略研析計畫」之監測井水質分析結果，	



	<p>該區之地下水含砷濃度於枯水期位於 50 - 350 ppb，於豐水期則為 10 - 200 ppb。關於採樣之規劃已補充說明於修正計畫書中。</p>
<p>委員 2</p>	
<p>1. 本研究計畫之目的在利用電容去離子技術於地下水整治，建構電容去離子技術系統整合模組，進行 CDI 技術處理含砷地下水之先驅試驗。以該系統模組進行實驗室模場試驗，評估移除水體砷污染之成效。</p>	<p>謝謝委員意見，本計畫建構電容去離子技術系統整合模組的同時，亦擬針對 CDI 技術於實場應用時可能遭遇之問題與干擾提出討論，實驗結果可做為未來模場計畫與實場應用之重要參考依據。</p>
<p>2. 本計畫具創新性，計畫研究方法及步驟具可行性，惟屬研究性質，對未來污染場址之應用性需再評估。</p>	<p>謝謝委員肯定與意見。本研究團隊已完成 CDI 除砷技術之基理研究，針對砷型態轉換分析、砷移除機制等有完整的分析研究。本計畫則是本研究團隊發展 CDI 除砷技術至實地應用階段前之先驅試驗，首重於系統模組整合、基質干擾試驗與關鍵材料的開發。本計畫的成果可作為評估 CDI 技術，未來應用於模場計畫、實地污染場址等之重要參考數據。</p>
<p>3. 後續可補充成果是否具延伸性，並針對實場應用及費用作說明。</p>	<p>謝謝委員意見。本年度(105 年度)計畫之主要目的在於 CDI 技術系統模組整合、地下水基質對砷的干擾試驗與關鍵電極材料開。本年度之研究成果可延伸至未來進行模場計畫與實場應用時，作為重要之參考依據。詳細的實場應用性及費用將可根據本年度計畫之研究成果，於成果報告中作進一步的說明與評估。</p>
<p>委員 3</p>	
<p>1. 創新性整治技術，延續 103 年計畫，請說明由先期研究成果在研究內容的設計。</p>	<p>謝謝委員意見，上一年度計畫發現電容去離子技術(CDI)技術隊於地下水中的砷有良好的去除潛力，但是地下水中存在之其它溶解性離子或天然有機物質，會影響 CDI 技術除砷之效果。故本年度計畫將進行含砷地下水之基質特性分析，了解地下水鹼(土)金屬族與鹽類、重金屬、與鐵錳離子等溶解性基質含量，結合 CDI 技術與微過濾薄膜技術(microfiltration, MF)，建構電容去離子技術系統整合模組(MF-CDI)，</p>



	<p>並以該系統模組進行實驗室規模模場試驗，評估該系統模組應用於移除水體砷汙染之成效。相關的說明請參考計畫書(修訂稿)之 1.1 節研究緣起。</p>
<p>2. 請說明研究限制，實驗室模場的建置為說明，如何運用於實際地下水污染場址？</p>	<p>謝謝委員意見，可能遭遇之研究限制在於受汙染之含砷水體含有許多非溶解性物質(如天然有機物)，將造成碳電極的孔洞阻塞。本研究計畫擬整合 MF 與 CDI 模組系統，建置實驗室規模模場試驗，先以薄膜技術移除受砷汙染之地下水中的非溶解性物質，增進對於砷的處理效能。再者，受汙染之含砷水體含有許多的帶電荷離子，在電場下作用下，會與砷進行競爭性吸附，造成砷的移除效率下降。為克服此一限制性因素，故本研究計畫擬對於碳電極進行表面修飾，增加 CDI 電極對砷的移除能力。實際應用方法則考量地下水整治方法中，抽取處理法(pump and treat, P&T)適用於整治地下水中之溶解性物染物質。故依據初步的研究成果，以 CDI 技術處理含砷地下水體時，建議可採 P&T 法進行現場處理，以抽取井設備抽出含砷之地下水體後，再以 CDI 模組做為地面處理設備，進行砷移除作業。</p>
<p>委員 4</p>	
<p>1. 此為第二年連續計畫，104 年初步結果可達預期，此為實驗室模場試驗。</p>	<p>謝謝委員肯定，本年度計畫屬於實驗室規模之模場試驗，作為下一階段之實地模場計畫與實地應用的先驅試驗。</p>
<p>2. 計畫內容完整，具體可行且已將可能面臨之問題提出並尋求解決之方法，同時進行成本效益分析。</p>	<p>謝謝委員肯定，本年度計畫首重於釐清 CDI 技術於地下水整治之實地應用時可能遭遇之干擾與困難，並建構電容去離子技術系統整合模組。</p>
<p>3. 宜朝向野外實地應用來發展。</p>	<p>謝謝委員建議，由於 CDI 技術屬於低電壓、低能耗的綠色處理技術，未來可依實地應用地點之綠能資源，結合太陽能或風能作為處</p>



	理技術之動力來源，以綠色整治的技術進行野外實場應用。
4. 酌刪人事費及消耗性器材費各 20 萬元。	謝謝委員意見，已按指示對經費進行調整，詳見修正計畫書。
委員 5	
1. 本計畫較屬於基礎性研究。	謝謝委員意見，本研究團隊已在 104 年度研究計畫中完成研發 CDI 除砷技術之基礎研究的「基礎階段」，針對砷型態轉換分析、砷移除機制等有完整的分析研究。本年度研究計畫則是本研究團隊發展 CDI 除砷技術至實地應用階段前的先驅試驗「驗證階段」，首重於系統模組整合、基質干擾試驗與關鍵材料的開發。未來將持續朝向模場計畫及「實地應用階段」發展。
2. 前一年度研究成果在實務應用的意義建議與本計畫比對說明。前一年度的審查意見建議評估實場應用性，本計畫中仍未能說明”如何應用”。	謝謝委員意見，前一年度之研究成果對於實務應用的意義在於發現 CDI 技術可藉由電吸附機制去除地下水中砷濃度至符合飲用水水源標準(50 ppb)，其中五價砷因為帶負電可被電場吸引較三價砷有較好之去除效果，而不帶電之三價砷在電場作用下，則可在陽極活性碳電極表面上被氧化成帶負電之五價砷而被電吸附去除。本年度之計畫則考量 CDI 技術於地下水整治之實場應用時可能遭遇之干擾與困難，建構電容去離子技術系統整合模組，進行 CDI 技術處理含砷地下水之先驅試驗。
3. 本計畫的實務應用性建議具體說明。	謝謝委員意見，以 CDI 技術處理含砷地下水體時，建議可採適用於整治地下水中溶解性物染物質之 P&T 法進行現場處理，以抽取井設備抽出含砷之地下水體後，再以電容去離子設備做為地面處理設備，進行砷移除作業，使得水體符合飲用水水源水質標準及農業灌溉用水水質標準。
4. 建議評估本系統對地下水體中的砷與抽取至地表後的砷因物化特性改變的影響。	謝謝委員建議，在實務應用面上，目前擬定 CDI 技術作為抽取處理法(P&T)，去除水體中的砷。因此，主要的處理目標為抽取至地表後的地下水水體。本研究計畫將量測含砷



	<p>水體之氧化還原電位(Oxidation-Reduction Potential, ORP)，並評估 ORP 變化對砷型態可能造成之影響。</p>
<p>5. 原計畫書中說明”…傳統水處理技術未能有效解決…砷污染…” ，此論點應有適當文獻佐證，砷的處理就傳統技術（地下水抽出後的處理）而言，並不是問題。In situ 則相對不易，本計畫也不是 in situ，仍未能確實解決現地處理的困境。</p>	<p>謝謝委員意見，傳統應用於去除水中砷汙染的工程技術包含薄膜法、吸附劑吸附法、化學沉澱法與電混凝法，上述砷處理技術之現況與限制整理如修正計畫書 2.2 節所示。相較於上述處理技術，CDI 更適合處理含低濃度污染物之水體，恰符合砷在天然水體中低濃度之特性；利用高比表面積之碳電極提供吸附位置，無須添加化學藥劑，不會產生大量污泥，且電極可重覆使用；外加一微弱之電壓使電極充電，在兩電極間產生電場使水中離子移動至電極表面，不需薄膜而沒有積垢問題；充放電過程可回收能源，具有節能之特點。綜上所述，CDI 技術雖與部分現有之處理技術同樣是適合採用 P&T 方法，但使用 CDI 去除水中砷是屬於低能耗技術，並具有可與太陽光電等綠色能源結合的特點，且能有效去除地下水體中砷，相當具有競爭優勢與發展應用潛力。</p>
<p>6. 實務應用應是本計畫的重點，建議具體說明可能的操作方式。</p>	<p>謝謝委員意見，根據本研究團隊於 104 年度計畫之成果可知採用 CDI 技術去除地下水中砷具有良好的處理效果，然而，具體之實務應用操作方式仍須考量實際地下水水質狀況(如地下水水量、砷汙染程度與其它干擾物質濃度)而定，故本年度計畫將首重於研究 CDI 技術於實務應用時可能遭遇之問題與干擾，以期本計畫成果可作為未來模場計畫與實地應用時之重要參據。另外，藉由 CDI 模組系統的建立，可由 105 年度的研究成果，具體說明其操作方法(如單元組合、連續式/批次式、電壓等)。</p>
<p>7. 人事與耗材費編列過高。</p>	<p>謝謝委員意見，已修正人事與耗材費用，詳見修正計畫書。</p>



<p>8. 專任助理：聘請專任助理較不具培育學生參與土水計畫的意義。</p>	<p>謝謝委員意見，已調整聘用專任助理之規劃，並修正人事費用，聘請博士生一位與碩士生兩位，詳見修正計畫書。</p>
<p>綜合性審查意見</p>	<p>計畫單位回覆</p>
<p>原則同意所送計畫，請依審查意見提送修正計畫書</p>	<p>謝謝委員意見，按規定依審查意見提送修正計畫書。</p>



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
修正計畫書 期末報告

計畫年度	105 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 自訂	主持人：侯嘉洪 NO：10	
計畫名稱	建構電容去離子系統整合模組處理含砷地下水之先驅試驗		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員 1			
1. 已完成預定之工作項目和目標。		謝謝委員肯定。	
2. 處理之地下水所含砷物種【As(III)或 As(V)】應加以測定，並了解本計畫研發之處理系統對於 As(III)及As(V) 分別之移除效率。		謝謝委員意見，砷物種(As(III)或 As(V))在電容去離子程序中之移除機制與移除效率，本研究團隊於 104 年接受環保署土汙基管會補助，執行「以電容去離子技術移除地下水中砷之研究」，已成功完成相關實驗與驗證，相關研究成果亦已經發表於 SCI 期刊(J. Hazard. Mater. 312, 208-215, 2016)。本年度將著重於 CDI 技術於實場應用除砷時可能遭遇之問題與干擾提出討論，研究著重於 CDI 技術在處理實場地下水時，溶解性基質對砷移除造成之影響，以及對於 CDI 電極進行表面修飾，從而增加 CDI 對於砷的去除能力。	
3. 電極表面塗抹之陰離子交換樹脂應對砷酸根以及亞砷酸根具有選擇性，才能克服其他地下水存在大量陰離子（例如：氯離子或硫酸根離子）之競爭干擾，而影響移除砷之效果。		謝謝委員意見，後續工作將進行電極表面修飾作業，同時探討改質後電極對物種砷(砷酸根以及亞砷酸根)的移除能力。	
委員 2			
1. 本研究為延續計畫，本年度建構電容去離子技術系統整合模組，進行CDI 技術處理含砷地下水之先驅試驗。		謝謝委員意見，本研究團隊於 104 年接受環保署土汙基管會補助，執行「以電容去離子技術移除地下水中砷之研究」，完成基礎階段之基理研究。本年度為建構電容去離子技術系統整合模組，進行驗證階段之先驅試驗。	
2. 建議針對操作成本進行評估，並和目前		謝謝委員意見，本研究擬以實際之地下水水	



<p>使用方法比較。</p>	<p>體，進行電容去離子技術系統整合模組之砷去除實驗，待完成整年度計劃，將於期末報告將所獲得的實驗數據，包含砷之去除率、電力消耗等，對操作成本進行評估。</p>
<p>3. 建議針對使用之限制、使用時機及使用條件進行說明。</p>	<p>謝謝委員意見，可能遭遇之限制在於受污染之含砷水體含有許多非溶解性物質(如天然有機物)，將造成碳電極的孔洞阻塞。本研究計畫整合 MF 與 CDI 模組系統，先以 MF 移除受砷污染之地下水中的非溶解性物質，從而增進 CDI 對於砷的處理效能。再者，受污染之含砷水體含有許多的帶電荷離子，在電場作用下，會與砷進行競爭性吸附，造成砷的移除效率下降。為克服此一限制性因素，故本研究計畫擬對於碳電極進行表面修飾，增加 CDI 電極對砷的去除能力。另由本研究成果與經驗可知，本電容去離子技術系統整合模組，可有效處理低砷濃度污染之地下水體。期末報告中，將依照委員意見，依據本計畫的研究成果，進一步說明 CDI 技術的相關使用條件。</p>
<p>4. 後續須評估此技術在實場應用之可行性。</p>	<p>謝謝委員意見，本研究計畫之目的即在於考量 CDI 技術於地下水整治之實場應用時可能遭遇之干擾與困難，建構電容去離子技術系統整合模組，進行 CDI 技術處理含砷地下水之先驅試驗。由本研究之實驗數據可瞭解本技術處理含砷地下水的適用條件與限制因子，將於期末對於 CDI 技術在實場應用之可行性進行評估，研究成果可做為將來實際應用之重要參考依據。</p>
<p>5. 主要成果符合計畫書之內容，目前進度並無落後情形。</p>	<p>謝謝委員肯定。</p>



委員 3

<p>1. 建議請整理實驗操作參數與操作參數的設計依據。</p>	<p>謝謝委員意見，本研究主要採用之實驗操作參數為流速及外加直流電壓的大小。設計依據則來自於本研究團隊於 104 年接受環保署土汙基管會補助，執行「以電容去離子技術移除地下水中砷之研究」之研究成果與經驗。由於本年度研究為延續計畫，故為持流速與前一年研究相同為 5 mL/min。電壓之選用則源自於前一年研究指出，電壓即在 0 至 1.2V 之操作電壓測試下，電壓大小將顯著影響 CDI 模組其砷移除能力。因此，本研究選擇 0.8 V 與 1.2 V 進行電容去離子技術系統整合模組處理實場合砷地下水之先驅試驗，探討砷以外之溶解性離子，在不同電壓之去除率與對砷去除可能造成之干擾行為。</p>
<p>2. 後續進行時如何降低實場應用時地下水中存在之其它溶解性離子或天然有機物質，會影響 CDI 技術除砷之效果，如何實驗探討，也請具體說明。</p>	<p>謝謝委員意見，本研究先以 MF 移除受砷污染之地下水中天然有機物質等非溶解性物質，增進 CDI 對於砷的處理效能。其它溶解性離子則擬在後續工作中嘗試利用電極表面修飾方法，增加電極對砷之移除能力。具體成果將於期末報告中完整呈現。</p>

委員 4

<p>1. 已依計畫進度及項目確實執行。</p>	<p>謝謝委員肯定。</p>
<p>2. 已完成初步結論、成果自評及後續工作說明，應可達成計畫目標。</p>	<p>謝謝委員肯定。未來將陸續完成電極表面修飾作業，探討電極改質後對砷之移除能力。</p>

委員 5

<p>1. 執行現況、流程及方法已說明。</p>	<p>謝謝委員肯定。</p>
<p>2. 計畫後續執行工作項目未具體說明。</p>	<p>謝謝委員意見，本計畫整併委員意見，於修定版期中報告書中之「八、後續工作說明」，進一步具體說明後續執行工作項目與內容。</p>
<p>3. 計畫執行進度與預定進度相符，本計畫至期中報告時執行進度並無落後。</p>	<p>謝謝委員肯定。</p>
<p>4. 已有初步成果，初步成果與原計畫目標</p>	<p>謝謝委員肯定。本研究計畫之目的在於考量</p>



<p>符合。</p>	<p>CDI 技術於地下水整治之實場應用時可能遭遇之干擾與困難，建構電容去離子技術系統整合模組，進行 CDI 技術處理含砷地下水之先驅試驗。</p>
<p>5. 至期中報告時，整體研究成果符合預期。</p>	<p>謝謝委員肯定。</p>
<p>6. 已有初步研究成果，且已有初步討論。但對於成果的實務應用與潛在應用性仍待於期末報告時有更進一步的討論。</p>	<p>謝謝委員意見，本計畫建構之電容去離子系統整合模組對砷整治作業之實務應用與潛在應用性，將於期末報告時進一步討論。</p>
<p>7. 研究內容與計畫目的相符，但研究成果的實務應用性仍待期末時具體討論，尤其是工程應用上的”尺度”，即P&T的操作模式，本系統（地表的處理系統或反應槽）如何運作？</p>	<p>謝謝委員意見，電容去離子系統整合模組建議可以 P&T 法處理含砷地下水，屬於現場處理技術。研究成果的實務應用性，以及工程應用上的尺度或操作模式將於期末報告時進一步討論。</p>
<p>8. “表面修飾”的意義與必要條件？建議討論。</p>	<p>謝謝委員意見，本研究擬採用之表面修飾方法為將陰離子交換樹脂塗布於活性碳電極表面。表面修飾之重要性在於可進一步提升活性碳電極對砷之移除能力，避免含砷地下水中其它溶解性基質與砷產生競爭性吸附行為。</p>
<p>9. 試驗中先以MF去除干擾，以地下水整治而言，採MF的實務可行性？成本與操作條件？必須以MF前處理的評估原則？建議說明。</p>	<p>謝謝委員意見，CDI 主要係將水中砷及其它溶解性離子電吸附儲存於多孔性電極之中，而達到移除砷污染之目的。然而，受砷污染之地下水含有懸浮固體、微生物、有機巨分子等非溶解性物質，可能造成 CDI 多孔性電極的堵塞而影響砷移除能力，因此本計畫建議以 CDI 進行地下水整治工作時，宜採用 MF 過濾設備移除上述非溶解性物質，故本計畫擬建構電容去離子系統整合模組(MF-CDI)，進行地下水砷整治研究。而 MF 之操作成本分析將於期末進行系統整合模組(MF-CDI)之成本分析中進行。</p>
<p>10.5.4.3節，相關成效與價數、分子量... 等的關係？建議討論。</p>	<p>謝謝委員意見，本研究於後續研究將使用修飾過的電極，進行實場含砷地下水體的除砷</p>



	<p>實驗，探討電極經修飾改質後，其對砷移除能力的改善程度。屆時將討論電極表面修飾成效與溶解性離子其價數等離子特性之關係。</p>
<p>本署審查意見</p>	<p>計畫單位回覆</p>
<p>專案成果績效自評表請更正為計畫徵求書附表 3-4 之格式。</p>	<p>謝謝委員意見，已將自評表請更正為計畫徵求書附表 3-4 之格式，請見修訂版期中報告書附件一。</p>



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

申請計畫書 期中報告
修正計畫書 期末報告 審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 自訂	主持人：侯嘉洪 NO：10	
計畫名稱	建構電容去離子系統整合模組處理含砷地下水之先驅試驗		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員 1			
1. 建議說明採樣條件如地下水水量、採樣深度及干擾離子濃度等。		謝謝委員意見。本計畫選擇嘉義縣溪口鄉之「區域性地下水水質監測井(井號 Q00286)」，根據「監測井地下水採樣方法(NIEA W103.54B)」，以長 36 吋，直徑 1.6 吋之貝勒管進行地下水採樣工作，採樣深度為 50 公尺、採取水樣共 40 公升，干擾之陽離子濃度最高為鈉離子(82.01 mg/L)、最高濃度之陰離子則為硝酸根離子(35.01 mg/L)。	
2. 研究結果具實場應用之潛力。		謝謝委員肯定。實場應用建議可以抽取處理法(pump and treat, P&T)將地下水抽至地表，MF-CDI 系統模組作為地表處理設備，先以 MF 模組將懸浮固體、微生物、有機巨分子等非溶解性物質自地下水體去除後，再以 CDI 模組去除地下水體中之砷污染。	
3. 背景溶解性帶電荷離子可能會與砷競爭而對電吸附機制造成干擾，因此對電極表面進行改質修飾，但在陰離子交換樹脂改質修飾電極實驗只針對砷吸附量進行探討，並未加入其餘離子的干擾。		謝謝委員意見。本研究完成電極表面修飾作業，增加電極改質後對砷之移除能力。而電極對砷之選擇性移除能力，在本研究已有完整的分析討論，即由本計畫架設之 MF-CDI 模組去除含砷地下水，可使出流砷濃度符合法規標準，但砷之相對選擇性係數因低於其它陰離子，故建議在未來可進一步進行研究分析。	
委員 2			
1. 本計畫之目的在於考量電容去離子技術於地下水整治之實場應用時可能遭遇之		謝謝委員意見。本研究綜合評估 CDI 技術應用於地下水整治時可能遭遇之干擾與困難，	



<p>干擾與困難，建構電容去離子技術系統整合模組，進行電容去離子技術處理含砷地下水之先驅試驗。</p>	<p>成功整合微過濾技術與電容去離子技術，先以 MF 模組將懸浮固體、微生物、有機巨分子等非溶解性物質自地下水體去除後，再以 CDI 模組去除地下水體中之砷汙染。</p>
<p>2. 請進行成本分析，比較本技術和其他技術是否具成本上的優勢。</p>	<p>謝謝委員意見。成本評析部分，對於砷的去除單元，相較於目前的單元(如逆滲透)，本研究使用 CDI 單元對於砷的處理能耗約為 0.495 kWh/m³。因此，若與現有之水處理技術相比，其所使用的操作電力低，且不需化學藥劑進行電極再生，在實務應用上應具有其操作成本優勢。</p>
<p>3. 請說明本技術用於其他污染物的可行性以及可能在環境上受到的干擾問題。</p>	<p>謝謝委員意見。本研究成果已成功驗證 CDI 技術應用於處理含砷地下水之可行性。由於 CDI 技術工作原理為電荷分離與電容儲存，其亦可被應用於去除陽離子(Mg²⁺、Ca²⁺)、陰離子(Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻)、重金屬(銅、鋅、鐵)或其他帶電荷污染物等。CDI 技術可能在環境上受到干擾的問題之一，為自然水體中存在的天然有機物，可用 MF 膜進行前處理，另外則為地下水中與砷共存之帶電離子可能與砷之去除產生競爭性吸附。</p>
<p>委員 3</p>	
<p>1. 根據結論所述，CDI技術對於其他電荷離子之競爭吸附影響，致使砷之去除效率降低，相關解決對策應可從學理中予以說明。</p>	<p>謝謝委員意見。影響 CDI 技術對特定離子之選擇性移除能力的原因，主要來自於溶液中離子之水合半徑大小、帶電性與濃度。同時，電材材料之孔洞特徵、以及電極材料表面官能基種類亦會影響電極的選擇性移除能力。相關說明已經補充於期末報告(修訂稿)中。</p>
<p>2. 修飾改質之電極，其特性改善後，對於除砷效率是否提升？此外，電極壽命亦應予以說明。</p>	<p>謝謝委員意見。電極經修飾改質後，可顯著提升其對砷之去除效能，最佳移除效率可從 90% 提高至 95% 以上。電極之穩定性(壽命)分析以電極之連續吸脫附實驗(詳見 5.4.5 節)進行評估，結果顯示經改質後的活性碳電極，於連續電吸附(脫附)過程中具有良好之穩定性。</p>



	與充放電可逆性，可長時間操作。
3. 成本效益分析應先進行粗估，以確認本項技術未來於現地應用之可行性。	謝謝委員意見。操作成本評析部分，本研究計算整體 CDI 除砷實驗之能耗為 0.495 kWh/m ³ ，顯示其所需電力甚低，未來具有於現地進行實務應用之可行性與優勢。
4. 建議針對整合模組之系統，綜合評估實驗室處理含砷地下水之效率。	謝謝委員意見。原地下水水樣之總砷濃度為 0.13 mg/L 在施加電壓進行充電吸附達 50 分鐘後，砷濃度可降至 0.031 mg/L，在其它背景帶電離子之干擾下，砷之去除效率仍達 76%，且出流水濃度因此低於 0.050 mg/L 而符合飲用水水源標準及農業灌溉用水水源標準(0.05 mg/L)。
5. 有關 CDI 技術應用於污染物去除之國內外文獻及其應用成果，建議可多加彙整與比較說明。	謝謝委員意見。CDI 技術應用於污染物去除之國外文獻已說明於期末報告(修訂稿)中，在 3.3.3 節-3.3.5 節分別說明其應用在脫鹽處理、重金屬移除與地下水去除砷的應用。
委員 4	
1. 研究內容與計畫目的相符，且整體研究成果符合預期。	謝謝委員肯定。研究成果證實以電容去離子技術處理地下水中低濃度之砷汙染，具有其合適性與可行性。而以樹脂修飾改質後之電極移除水體中的砷，可增加活性碳電極對於砷的處理效率與電吸附量，從而有效提升 CDI 單元對含砷水體的處理能力。
2. CDI 技術實務應用時是否仍具有低耗能知優勢？建議應提出較具體之經濟效益分析。	謝謝委員意見。操作成本評析部分，本研究計算整體 CDI 除砷實驗之能耗為 0.495 kWh/m ³ ，所需能源甚低，故在實務應用上具有電力操作的優勢，可被視為一低耗能處理技術。
委員 5	
1. 執行現況、流程及方法說明具體	謝謝委員肯定。
2. 計畫執行進度與預定進度相符	謝謝委員肯定。本研究計畫之目的在於考量 CDI 技術於地下水整治之實場應用時可能遭遇之干擾與困難，建構電容去離子技術系統整合模組，處理含砷地下水之先驅試驗。
3. 整體研究成果符合預期	謝謝委員肯定。



<p>4. 根據研究內容所提出之討論與建議合理，但部分成果的解讀與應用條件建議進一步討論(如5.5節的討論仍待以實務觀點討論)</p>	<p>謝謝委員意見。研究成果的解讀與應用條件已從實務應用觀點，加強論述於期末報告書(修訂稿)5.5節中。</p>
<p>5. 研究內容與計畫目的相符</p>	<p>謝謝委員肯定。</p>
<p>6. 研究成果具體：以論文發表為主</p>	<p>謝謝委員肯定。已將研究成果撰寫成論文(Capacitive deionization of arsenic-contaminated groundwater in a single-pass mode)，投稿至國際知名期刊(Journal of Hazardous Materials)進行發表審查。</p>
<p>7. 研究成果的說明建議以實務操作參數加以探討，例如：報告中說明本技術可於現地操作，但現地操作的主要應用參數(吸附與脫附、MF與CDI的整合...等)(5.5節的結果仍待進一步的說明)仍建議具體說明討論</p>	<p>謝謝委員意見。本研究計畫之目的在於考量CDI技術於地下水整治之實場應用時可能遭遇之干擾與困難，建構電容去離子技術系統整合模組，進行CDI技術處理含砷地下水之先驅試驗。根據實驗結果之綜合評估，現地操作時應先以MF去除地下水體中懸浮固體、微生物及有機分子等可能堵塞CDI電極孔洞之非溶解性物質，再通入CDI模組中，施加電壓1.2V，設定流量為10 mL/min，以電吸附機制移除地下水體中砷污染。</p>
<p>8. 本技術的應用限制條件(5.5節仍待進一步的說明)或是適用條件(例如：EC值的建議？TOC的限值？其他離子的競爭？砷的最終宿命？系統的操作？系統飽和的判斷與因應?...等)？建議說明討論(本研究是以P&T的觀點設計與操作？若是，建議具體說明)(砷於地下水中的還原態與抽出後的可能轉化，對P&T操作與處理成效的影響，建議討論)</p>	<p>謝謝委員意見。由本研究計畫之成果可知，當地下水中總離子濃度以TDS表示時為342 mg/L，以MF-CDI系統整合模組處理可先以MF排除非溶解性物質，後以CDI處理砷及其它溶解離子，可使出流水砷濃度符合飲用水水源標準及農業灌溉用水水源標準(0.05 mg/L)。適用條件部分，根據文獻可知TDS於半鹽水範圍(< 1600 mg/L)內之水體皆適合以CDI技術處理，競爭吸附的影響在本研究中(5.3.2節與5.3.3節)則已有完整之討論分析，惟未來可針對不同TDS濃度的含砷地下水體，做進一步的研究分析。CDI技術的應用限制條件、適用條件與地下水中還原態砷抽出後可能的氧化轉化情形，已根據委員意見加強說明於5.5節中(詳見期末報告(修訂稿))。</p>



專案基本資料表

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		專案類別(單選)	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗	
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂				
申請機構系所	國立臺灣大學環境工程學研究所				
機構地址	台北市大安區舟山路 71 號				
專案主持人	侯嘉洪	職等/職稱	副教授		
協同主持人	劉雅瑄	職等/職稱	副教授		
專案名稱	中文	建構電容去離子系統整合模組處理含砷地下水之先驅試驗			
	英文	System integration of capacitive deionization technology for the remediation of arsenic contaminated groundwater			
	關鍵字	Capacitive Deionization, Arsenic, Groundwater Remediation			
執行期程	自民國 104 年 11 月 17 日起 至民國 105 年 11 月 16 日止				
專案主持人	姓名：侯嘉洪	E-mail: chiahunghou@ntu.edu.tw	專線：02-3366-4400	手機：0975307106	
兼任助理	姓名：許中俊	E-mail: r04541131@ntu.edu.tw	專線：02-3366-4406	手機：0933-731-678	
經費分析表	專案預估經費		金額	編列說明	
	1.	人事費用	420,000	(1~5 項相加之 50% 為限)	
	2.	貴重儀器使用含維護費	0	(與計畫實驗相關)	
	3.	消耗性器材與主要費用	420,000	(與計畫主體相關)	
	4.	其它研究相關費用	20,000	(差旅與租賃費用)	
	5.	雜項費用	49,000	(1~6 項相加之 5% 為限)	
	6.	行政管理費	90,900	(1~5 項相加之 10% 為限)	
	專案計畫申請總金額		999,900		

專案主持人 (簽名及蓋章)： _____ 日期： _____



行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

105 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：105 年 10 月 13 日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂		
申請機構系所	國立臺灣大學環境工程學研究所	計畫主持人	侯嘉洪
專案名稱	建構電容去離子系統整合模組處理含砷地下水之先驅試驗		
專案執行期程	<input checked="" type="checkbox"/> 1 年期 <input type="checkbox"/> 2 年期 <input type="checkbox"/> 3 年期	查核點	<input type="checkbox"/> 申請 <input checked="" type="checkbox"/> 期中 <input type="checkbox"/> 期末

二、成果績效自評

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

(一) 學術面

項目	目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註	
						(說明未達成原因或學術產出發表日期、發表處、發表名稱、影響指數等)	
A 學術產出及活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文	1	0	2	200	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100	已將研究成果撰寫論文，並投稿於國際期刊(Journal of Hazardous Materials)
		(2)研討會論文	1	0	0	0	
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術						
	(2)技術平台						
B 人才	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	1	1	2	100	
		(2)博士	1	1	1	100	
	8.研究團隊	(1)跨領域團隊	1	1	1	100	



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 達成率	備註 (說明未達成原因或學術產 出發表日期、發表處、發表 名稱、影響指數等)
	(個數)						
培 育		(2)跨國團隊					
		(3)跨機構團隊					
		(4)形成研究中心					
9.其他指標 (請自行命名)		(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 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 產 權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明					
			新型/設計					
			合計					
		申 請 中	發明					
			新型/設計					
			合計					
B 研 發 技 術 移 轉	2.先期技術 成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	3.技術移轉 (專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金 (仟元)						
	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)						
	C 產 學 研 合 作	6.促成合作 研究	件數					
金額(仟元)								
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)						



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 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)
9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)						

(三) 政策面

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 達成率	備註 (說明未達成原因或 其他詳細資料)
A 服務 便民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 支 援 合 作	3.協助政府 制定 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
		(3)規範					
		(4)標準					
C 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)						
	5.獲得獎項(件數)						
	6.提升能源效率(%)						
	7.節能減碳效率(%)						
4.其他指標 (請自行命名)	(請自填)						

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



(一) 學術成就：

(i) 學術價值及參與學術活動：

由實驗室規模模場試驗分析地下水中溶解性基質對系統模組(MF-CDI)除砷效率之干擾，了解在競爭吸附環境下電吸附機制去除砷之能力；另由活性碳電極之表面修飾，可了解修飾電極表面對砷之移除能力的提升效果。

(ii) 電容去離子技術人才培育：

使計畫參與人員了解電容去離子系統之原理，並參與 MF 模組與 CDI 模組之整合與設置，擁有對此系統模組之架設、操作以及分析能力。

(二) 產業應用價值：

(i) 促進CDI技術與薄膜技術進行整合，使CDI技術符合實場應用之需求：

本計畫以實地模場試驗為構想藍圖，考量 CDI 技術於地下水整治之實場應用時可能遭遇之干擾與困難，結合薄膜系統進行 CDI 技術處理含砷地下水之先驅試驗，促進 CDI 技術符合實場應用之需求。

(ii) 推廣國內CDI技術之發展：

本計畫利用 CDI 模組進行地下水中砷之移除，可在國內成功應用 CDI 技術於實場作業，待技術成熟可進行技轉，輔導國內 CDI 產業之興起。

(三) 社會影響：

本研究計畫整合薄膜技術與 CDI 技術，開發創新性砷移除技術，提升砷的處理效能，在技術持續發展且成熟後，可確保國內農業灌溉用水與飲用水之用水品質與安全性，同時對被污染之場址進行整治工作。



研究成果中文摘要

本研究計畫之目的在於考量電容去離子技術(capacitive deionization, CDI)於地下水整治之實場應用時可能遭遇之干擾與困難，建構電容去離子技術系統整合模組，進行 CDI 技術處理含砷地下水之先驅試驗。工作內容包含(1)含砷地下水之水質分析，(2)結合 CDI 技術與微過濾薄膜技術(microfiltration, MF)，建構電容去離子技術系統整合模組(MF-CDI)，(3)以 MF-CDI 系統模組進行實驗室規模模場試驗，評估移除水體砷污染之成效，並探討地下水中之溶解性離子對於 CDI 技術以電吸附機制移除水體中砷污染時，可能造成之干擾行為。同時，以表面修飾技術增加活性碳電極對砷的吸附容量。

水質分析結果指出，地下水中富含多種陰陽離子，而總砷濃度為 0.13 mg/L。模組試驗結果則顯示，CDI 模組僅需施加一低電壓(1.2 V)，最佳之砷去除率可達 76%，使出流水砷濃度符合飲用水水源標準及農業灌溉用水水源標準(0.05 mg/L)。同時，CDI 模組可同時去除水體中其它帶電荷離子，總溶解固體濃度(total dissolved solids, TDS)之最佳去除率可達 67%。另外，由於地下水體中陰離子的存在(如硝酸根離子)，會與砷產生競爭性的電吸附行為，故需進一步加強 CDI 模組對於砷的去除能力。本研究將陰離子交換樹脂塗均勻的批覆於活性碳電極表面，除可提升 CDI 模組對砷的電吸附容量外，亦可有效改善活性碳電極的親水性，並增加其電化學穩定性。綜合評估本研究所架設之 MF-CDI 系統模組，於實務應用上適合以抽取處理法(pump and treat, P&T)將地下水抽至地表，MF-CDI 系統模組則作為地表處理設備，進行地下水砷污染之移除作業。依據實驗結果，CDI 單元處理含砷地下水之能耗為 0.495 kWh/m³，電力消耗低為其主要優勢，與現有之水處理技術相比，具有操作成本的優勢，具進一步發展實地模場試驗之潛力。

關鍵字：電容去離子技術、電吸附、砷、活性碳電極



研究成果英文摘要

The objective of this study is to develop an integrated module system by coupling microfiltration (MF) and CDI technology for remediation of arsenic contaminated groundwater. In addition, the effects of non-dissolved matter (suspended solids, microbial, organic matters, etc.) and dissolved substances (such as alkali metal ions, alkaline-earth metal ions, salt, heavy metals, manganese ions and iron ions) in natural groundwater on the CDI performance have been studied in this study. Furthermore, surface modification of porous carbon electrode could be conducted to improve the electrosorption performance and selective removal of arsenic over others substrates (i.e., sodium chloride and heavy metal ions).

An integrated module system of MF-CDI has been developed in the present work. MF unit is a pretreatment process for removing non-dissolved matters from the practical groundwater. As evidenced by the single-pass CDI experiments, an efficiency of 76% for arsenic removal can be achieved at an applied voltage of 1.2 V. Notably, negatively charged species (e.g., Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) could compete with arsenic to be eleroadsorbed onto the anode in the CDI cell. In order to improve arsenic removal from aqueous solutions, the activated carbon electrodes were coated with anion-exchange resin layer. The surface-modified activated carbon electrode has improved hydrophilic properties, good capacitive behaviors, and larger salt adsorption capacity. As evidenced, the electrosorption capacity of surface modified activated carbon electrodes is calculated to be 0.0057 mg/g. Consequently, we have demonstrated that integrated MF-CDI system has high potential for applications for arsenic-contaminated groundwater and removal capacity of activated carbon electrodes can be significantly enhanced by coating an anion-exchange resin layer on the electrode surface.

Keywords: capacitive deionization, electrosorption, arsenic, activated carbon electrode



目錄

一、 前言	1
二、 研究目的	2
三、 文獻探討	2
3.1. 台灣地下水砷汙染現況分析	2
3.1.1. 台灣砷汙染類型與分布	2
3.1.2. 砷型態、砷毒性與相關水質標準	5
3.1.3. 台灣含砷地下水水質特性	7
3.2. 現有之砷處理技術與其限制	9
3.3. 電容去離子技術	13
3.3.1. 電容去離子技術原理	13
3.3.2. 電極表面修飾技術	15
3.3.3. 地下水去除鹽之應用	16
3.3.4. 地下水去除重金屬之應用	17
3.3.5. 去除地下水中去除砷之應用	18
四、 研究方法與過程	21
4.1. 研究流程與架構	21
4.2. 研究方法	23
4.2.1 含砷地下水體背景基質之成分分析	23
4.2.2 電容去離子系統模組之整合設置	24
4.2.3 實驗室規模模場試驗	26
4.2.4 活性碳電極表面修飾	30
4.2.5 修飾電極之電化學特性分析	32
4.3. 研究設備與貴重儀器	34



4.4.工作進度甘特圖	35
五、 結果與討論.....	36
5.1. 地下水體背景基質之成分分析.....	36
5.2. 電容去離子系統模組之整合設置.....	38
5.3. 模組試驗.....	39
5.3.1. CDI 模組對總砷的處理效果.....	40
5.3.2. 背景陽離子之電吸附行為分析.....	42
5.3.3. 背景陰離子之電吸附行為分析.....	46
5.4. 活性碳電極表面修飾.....	50
5.4.1. 表面特性分析.....	50
5.4.2. 親水性實驗測試.....	51
5.4.3. 電容特性分析.....	52
5.4.4. 電容去離子實驗.....	56
5.4.5. 重複穩定性實驗.....	57
5.4.6. 陰離子交換樹脂改質修飾電極於電容去離子砷吸附實驗.....	58
5.5 CDI 技術應用於地下水砷污染整治之綜合評估.....	60
六、 結論.....	63
七、 參考文獻.....	64



圖目錄

圖 3-1 砷型態於 25°C 與 1.013 bar 下之氧化還原電位與 pH 變化圖	6
圖 3-2 CDI 技術原理示意圖	13
圖 3-3 利用外加電場增加活性碳顆粒砷吸附容量之單元構造圖	19
圖 4-1 研究架構圖	22
圖 4-2 電容去離子系統模組(MF-CDI)示意圖	25
圖 4-3 CDI 模組實拍圖	25
圖 4-4 陰離子交換樹脂的塗布方法與程序	31
圖 4-5 電化學分析反應槽三級式反應槽	32
圖 4-6 循環伏安圖	33
圖 5-1 MF-CDI 系統模組(A)操作示意圖與(B)實際架設情形。	38
圖 5-2 CDI 除砷實驗之砷濃度、TDS、pH、電壓與電流變化	41
圖 5-3 CDI 除砷實驗之陽離子濃度變化(A)鈉離子；(B)鈣、鎂、鉀離子	43
圖 5-4 CDI 除砷實驗之陽離子(A)濃度變化(C/C ₀)；(B) 去除效率	44
圖 5-5 CDI 除砷實驗之陰離子濃度變化(A)硝酸根離子；(B)其它陰離子	47
圖 5-6 CDI 除砷實驗之陰離子(A)濃度變化(C/C ₀)；(B) 去除效率	48
圖 5-7 掃描式電子顯微鏡對於(A)F400 (B)R-F400 電極之表面觀察	50
圖 5-8 (A)F400 與(B)R-F400 親水性實驗	51
圖 5-9 (A)F400(B)R-F400 於 1 M NaCl 實驗之循環伏安圖	53
圖 5-10 F400 與 R-F400 之定電流充放電	54
圖 5-11 F400 與 R-F400 之 IR drop 趨勢變化圖	55



圖 5-12 電極改質前後進行電容去離子實驗的導電度變化情形 56

圖 5-13 R-F400 電極重複穩定性實驗 57

圖 5-14 F400 與 R-F400 電吸附砷實驗 59

圖 5-15 採 P&T 法以 MF-CDI 系統模組處理含砷地下水之示意圖 62



表目錄

表 3-1 人為因素導致之地下水砷污染.....	3
表 3-2 臺灣地下水砷濃度潛勢範圍.....	4
表 3-3 台灣各類水質標準之砷規範濃度.....	6
表 3-4 地下水體中可能對 CDI 除砷造成影響之干擾基質.....	7
表 3-5 含砷地下水之水質分析結果(現場量測項目、砷、鐵、錳與重金屬)...	8
表 3-6 含砷地下水之水質分析結果(鹽類與鹼(土)金屬離子).....	8
表 3-7 現有之砷處理技術與其限制.....	12
表 4-1 水質分析項目與方法.....	24
表 4-2 實驗室規模模場試驗各項評估指標之意義與價值.....	29
表 4-3 樹脂特性.....	30
表 5-1 地下水水質分析.....	37
表 5-2 陽離子之原水濃度、吸附量與相對選擇性係數等參數.....	45
表 5-3 陰離子之原水濃度、吸附量與相對選擇性係數等參數.....	49
表 5-4 F400 與 R-F400 親水性角度實驗.....	51
表 5-5 F400 與 R-F400 於 1 M NaCl 溶液中之電容數值.....	52
表 5-6 陰離子交換樹脂改質修飾電極於電容去離子砷吸附實驗數值分析 ...	58



一、前言

台灣目前有兩處地區其地下水及土壤因遭受人為砷汙染，而被公告為控制或整治場址，而台灣自 1960 年代於西南沿海地區之嘉南平原，曾出現大規模烏腳病疫情，經研究證實與地下水中所含之過量無機砷有關。依行政院環保署全國水質監測網地下水分區，進行地下水砷濃度之調查結果顯示，台灣以濁水溪沖積扇、嘉南平原、屏東平原與蘭陽平原，為地下水砷含量較高之地區。再者，富含砷之地下水中，亦含有鐵與錳等重金屬離子，此類重金屬在厭氧還原狀態下溶解度較高，而以離子態存在於地下水中。若此類地下水被抽取作為農地灌溉水水源，在抽出地表後其厭氧之還原狀態會轉變為好氧之氧化狀態，上述鐵及錳的溶解度會因此降低而和水形成金屬氧化物，或與黏土、有機物質或其他物質產生沉澱。此類物質與砷具有強烈的吸引力，經長時間累積於農地土壤之中，即會進一步造成農地砷汙染。針對上述砷汙染，因應的處理方式是在砷含量過高之地下水體之取水口，利用各種水處理技術，如薄膜法、吸附劑吸附法、化學沉澱與電混凝法等進行砷移除作業。惟現有之處理方法各有其應用之限制，如薄膜法成本高且表面易積垢，而砷於地下水體中的低濃度特性亦使得各種水處理技術對砷之移除效率偏低。因此，開發創新性的砷移除技術，提升砷的處理效能，以提升國內農業灌溉用水與飲用水之用水品質與安全性，並預防農地土壤汙染與民眾健康遭受潛在危害風險，同時對被汙染之場址進行整治工作，有其必要性與急迫性。

本研究團隊於 104 年接受環保署土汙基管會補助，執行「以電容去離子技術移除地下水中砷之研究」(目前執行至期中進度報告)，成功證實電容去離子技術(Capacitive Deionization, CDI)，對水體中砷具有良好的去除效果，可適用於抽取處理法。本研究團隊亦證實 CDI 技術可有效處理含砷地下水，並對低濃度(<200 ppb)砷汙染之水體亦有良好的處理效果，故 CDI 技術可作為移除砷汙染之新穎地下水處理技術，具有持續發展進行實場化之之潛力。惟目前 CDI 技術尚未有以實場應用為最終目標之先驅試驗或實地模場計畫，亦無針對 CDI 技術於實場應用時可能遭遇之問題與干擾提出討論，如受砷汙染之地下水含有懸浮固體、微生物、有機巨分子等非溶解性物質，有可能造成 CDI 電極堵塞而影響砷移除能力；或受砷汙染之地下水所含之溶解性基質(鹼(土)金屬族與鹽類、重金屬、與鐵錳離子)對電吸附機制移除砷可能造成之干擾行為等。綜上所述，本研究計畫將延續 104 年度於基理研究豐碩的成果，考量執行模場試驗可能遭遇之困難與干擾，進行 CDI 技術處理含砷地下水之先驅試驗，建構電容去離子技術系統整合模組，透析地下水中基質對 CDI 技術移除砷之干擾，以推動 CDI 技術未來邁向土壤地下水整治之模場計畫與實場應用。



二、研究目的

本研究計畫之目的在於考量 CDI 技術於地下水整治之實場應用時可能遭遇之干擾與困難，建構電容去離子技術系統整合模組，進行 CDI 技術處理含砷地下水之先驅試驗。主要工作內容包括(1)含砷地下水之基質特性分析，了解地下水鹼(土)金屬族與鹽類、重金屬、與鐵錳離子等溶解性基質含量，(2)結合 CDI 技術與微過濾薄膜技術(microfiltration, MF)，建構電容去離子技術系統整合模組(MF-CDI)；(3)以該系統模組進行實驗室規模模場試驗，評估該系統模組應用於移除水體砷污染之成效。先以薄膜技術移除受砷污染之地下水中的懸浮固體、微生物、有機巨分子等非溶解性物質，並進一步探討地下水中溶解性基質對於 CDI 技術以電吸附機制移除水體中砷污染時，可能造成之干擾行為；同時，擬將由高孔隙與比表面積的活性碳材所製備而成的奈米孔洞碳電極，以表面修飾技術增加電極對砷的吸附容量；(4)最後進行操作成本評估。本研究計畫兼具學術貢獻與應用價值，可對含砷地下水提供一創新性整治技術。

三、文獻探討

3.1. 台灣地下水砷污染現況分析

3.1.1. 台灣砷污染類型與分布

砷物種在土壤中有部分是來自於地質，而其它額外的來源則是由工業，如冶煉和化石燃料的燃燒產物，以及農業，如殺蟲劑和磷肥的施用所貢獻。目前台灣有多處地區其地下水及土壤因遭受人為砷污染，而被公告為控制或整治場址。針對各類型砷污染整理如後所示：

(1) 源自人為因素之砷污染

由行政院環保署公告[1]，國內目前管制砷污染場址資料，可知部分區域因人為因素而導致土壤及地下水中砷含量過高，來源包含已停止運作之礦業廢煙道地區與從事農藥摻配及化學農藥合成工廠等，其廠址種類、廠址面積、土壤及地下水污染情形如表 3-1 所示，其中原台灣金屬鑛業股份有限公司及其所屬三條廢煙道地區(控制場址)地下水砷之濃度最高濃度達 0.657 mg/L(地下水污染管制標準 0.5 mg/L)。除砷污染問題外，受污染之地下水體尚有其他超過管制標準的污染物質，如興農股份有限公司王田廠(整治場址)之砷濃度為 1.11mg/L，而甲苯 27.9 mg/L (管制標準 10 mg/L)、氯酚 1.66 mg/L (管制標準 1.0 mg/L)、1,2-二氯乙烷 2.46 mg/L(管制標準 0.05 mg/L)及二氯甲烷 0.122 mg/L(管制標準 0.05 mg/L)，



亦超過地下水污染管制標準。然而，亦有經整治而公告解除控制之場址，如臺南市後壁區新港東段新港東小段 1580、1581 及 1582 地號。目前，在這些未經整治完成之地下水砷污染場址中，單一場址面積就超過 6000 m²，若受污染之地下水未經妥善處理移除其污染物質，恐對居民健康造成嚴重危害，故地下水砷之移除有其必要性。

表 3-1 人為因素導致之地下水砷污染

場址公告 列管狀態	場址名稱	場址種類	場址 面積	地下水污染物/ 土壤污染物	改善整治 進度
控制場址	原台灣金屬鑛業股份有限公司及其所屬三條廢煙道地區(部分)	工廠	297668 平方 公尺	砷/砷;鎘;鉻;銅; 鉛;鋅;汞;總石 油碳氫化合物;	執行控制 計畫中
整治場址	興農股份有限公司王 田廠	工廠	9839 平方 公尺	砷;甲苯;氯 苯;1,2-二氯乙 烷;二氯甲烷	執行整治 計畫中
解除 控制場址	臺南市後壁區新港東 段新港東小段 1580、 1581 及 1582 地號	非法棄置 場址(魚池 棄置)	4932 平方 公尺	砷;鉻;總酚/無	完成控制 並解除列 管

(2)源自地質因素之地下水砷污染

除了人為原因導致地下水中之砷污染外，臺灣地下水中砷的含量亦可能源於天然岩層中含砷的礦物。自民國 60 年代開始，由於烏腳病的案例四起，使得許多學者開始對台灣地區地下水中砷的含量與分布進行調查，台灣政府亦提供各個地下水井的水質監測數據，以便掌握地下水中砷的含量與流況。環保署計畫調查結果顯示，台灣地下水中砷濃度較高的區域集中在台灣西南部沿海與東北部蘭陽平原兩處[2]；最近的研究則進一步清楚劃分出濁水溪沖積扇、嘉南平原、屏東平原與蘭陽平原，為台灣地下水砷含量較高的地區[3]。這些區域因為沒有工業或人為污染實證，故初步認定這些地區地下水砷濃度過高是與自然地質因素有關。環保署應用地理統計方法，利用環保署區域性監測井(92~100 年)及經濟部水利署觀測井(90~100 年)檢測之地下水平均砷濃度，推估地下水砷濃度超過第一類地下水污染監測標準(0.025 mg/L)的發生機率大於 75%之區域，稱為高砷濃度潛勢範圍，整理如表 3-2 所示。



表 3-2 臺灣地下水砷濃度潛勢範圍[3]

地區	砷濃度潛勢範圍
濁水溪沖積扇	彰化縣鹿港鎮、秀水鄉、花壇鄉、大村鄉；雲林縣台西鄉、四湖鄉、東勢鄉、口湖鄉、水林鄉；嘉義縣溪口鄉、大林鎮。
嘉南平原	嘉義縣太保市、鹿草鄉、布袋鎮、義竹鄉；臺南市鹽水區、北門區、將軍區、七股區、善化區、新市區、新化區、永康區、安南區、安平區；高雄市茄萣區、阿蓮區、永安區、岡山區、橋頭區。
屏東平原	屏東縣林邊鄉、佳冬鄉、枋寮鄉。
蘭陽平原	宜蘭縣宜蘭市、五結鄉、冬山鄉。

濁水溪沖積扇與屏東平原地區，地下水濃度最高達到地下水第二類管制標準(0.5 mg/L)，而嘉南平原達地下水第一類管制標準(0.05 mg/L)，由行政院環保署水質監測網站可知近年來在西南沿海的嘉南平原，部分監測井其砷含量濃度約高於標準值 3 至 10 倍，又以高雄市嘉興國小為西南沿海砷含量最高之監測井，2014 年 4 月之砷含量為 0.188 mg/L。而蘭陽平原地區，亦到達地下水第一類管制標準，並以宜蘭縣冬山國小為台灣東北部砷含量最高之監測井，2013 年 11 月之砷的濃度高達 0.272 mg/L，高於台灣飲用水水質標準將近 30 倍，另外尚有宜蘭高商、員山國小、竹林國小、古亭國小等監測井，其地下水砷含量皆大於飲用水水質標準[4]。

(3)地下水砷汙染衍伸之農地砷汙染

富含砷之地下水中，亦含有鐵與錳等重金屬離子，此類重金屬在厭氧還原狀態下溶解度較高，而以離子態存在於地下水中。若此類地下水被抽取作為農地灌溉水水源，在抽出地表後其厭氧之還原狀態會轉變為好氧之氧化狀態，上述鐵及錳的溶解度會因此降低而和水形成金屬氧化物，或與黏土、有機物質或其他物質產生沉澱。此類物質與砷具有強烈的吸引力，經長時間累積於農地土壤之中，即會進一步造成農地砷汙染。值得注意的是土壤表層因為植物吸收作用、土壤的微生物作用以及滲漏作用，所以上層土壤的砷濃度較低，反之，心土層砷濃度則逐漸累積增加。經行政院環保署調查，目前台灣農地土壤重金屬超標地區主要為東北部的員山鄉；台北市北投區的關渡平原；中部地區的彰化市與和美鎮；中南部地區的東勢鄉；嘉義地區的民雄鄉、梅山鄉、太保市、溪口鄉



及嘉義市；台南地區的麻豆鎮及佳里鎮以及屏東地區的屏東市。其中以關渡平原為例，即是因為灌溉高濃度含砷地下水，而導致農地土壤砷污染。而雲嘉南地區、屏東地區以抽取地下水作為澆灌或民生用途，間接造成農作物有機認證困難，顯示於過高的砷濃度已造成農耕戶在土壤及農作物收成影響，並進一步衍生飲用水質問題[3]。

3.1.2. 砷型態、砷毒性與相關水質標準

砷無味無色，普遍存在自然環境中的土壤、岩石、水體、大氣與生物體內，在地殼中平均含量為 2000–5000 mg/L，是地殼中含量排名第 20 豐富的元素，分布於多種礦物中，對於大多數細胞生物為有毒之物質。土壤與岩石中的砷在經過長時間的沉積、風化與淋洗後會進入到海洋、湖泊或地下水體中，在特定環境條件下，砷的濃度會漸漸累積達到足以影響人類健康的程度。絕大多數砷以無機砷的形態存在，若人體長期暴露在無機砷的危害下，可能會產生慢性的毒理效應影響人體健康，如造成烏腳病、皮膚損傷及人體循環系統損傷，砷甚至被認為與造成肺癌、肝癌及皮膚癌等癌症有相當程度的關係。國際癌症研究組織(International Agency for Reserch on Cancer, IARC)，根據人體流行病學及動物實驗的資料，將砷列為第一級致癌物，意表「確定人體致癌性」，由此表示砷的危害是顯而易見的。

水中的砷包含有機砷與無機砷。有機砷主要是由無機砷在適當的環境內，經厭氧微生物非常緩慢的作用所產生，可分為單甲基砷(Monomethylarsonic, MMA)及雙甲基砷(Dimethylarsonic, DMAc)，通常只在海洋魚類或貝類體中被發現[5]，且有機砷的毒性是無機砷的百分之一[6]，對人體影響性較低，因此在本計畫中並不加以探討有機砷的含量及處理。無機砷可分為五價砷與三價砷，溶於水時以砷酸及亞砷酸的型態存在，根據研究顯示三價砷的毒性大於五價砷，兩者在水中的帶電性也有所差異，環境中的氧化還原電位(Eh)和 pH 值是影響物質在水中型態的重要因素，根據圖 3-1 可知五價砷以砷酸的形式存在於水中，當 pH 值小於 6.9 以下時，五價砷以 H_2AsO_4^- 為主要型態，pH 值介於 6.9 至 11.5 時，則是以 HAsO_4^{2-} 為主要型態，而 H_3AsO_4^0 與 AsO_4^{3-} 僅存在於極端的酸性環境或鹼性環境下。三價砷則是以亞砷酸的形式存在於水中，當在還原的條件下，且 pH 值小於 9.2 時，三價砷係以不帶電的 H_3AsO_3^0 型態存在，較高 pH 值時，則是以 $\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}$ 為主要型態。

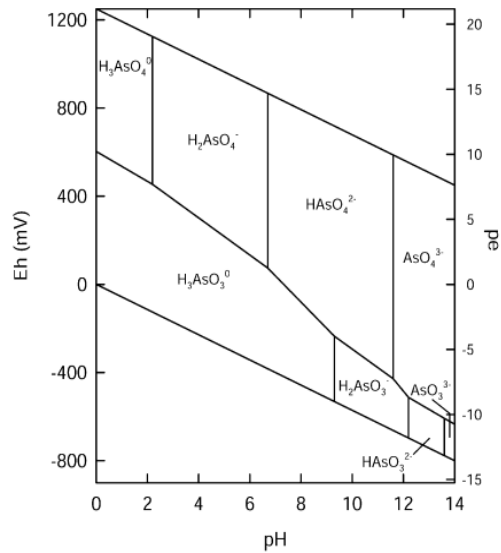


圖 3-1 砷型態於 25°C 與 1.013 bar 下之氧化還原電位與 pH 變化圖[7]

世界衛生組織(World Health Organization, WHO)早期將砷的飲用水水質標準訂為 0.05 mg/L，隨著砷的危害越來越嚴重，於 1993 年再將標準調降為 0.01 mg/L。美國環保署(Environmental Protection Agency, EPA)則於長期的爭論後，2001 年將標準由 0.05 mg/L 調降為 0.01 mg/L，台灣亦參考美國環保署，將砷的飲用水水質標準設定為 0.01 mg/L，地下水則依使用用途分為第一類和第二類。第一類指當作飲用水水源水質水量保護區之地下水；第二類指非當作飲用水水源水質水量保護區之地下水。其它相關標準整理如表 3-3 所示。

表 3-3 台灣各類水質標準之砷規範濃度[8]

各類水質標準		砷規範濃度(mg/L)
地下水污染監測標準	第一類(飲用水水源)	0.025
	第二類(非飲用水水源)	0.25
地下水污染管制標準	第一類(飲用水水源)	0.05
	第二類(非飲用水水源)	0.5
灌溉用水水質標準		0.05
飲用水水質標準		0.01



3.1.3. 台灣含砷地下水水質特性

台灣地區含高濃度砷之地下水中，除砷之外尚包含鐵、錳離子，以及氯鹽、硝酸鹽、氟鹽、正磷酸鹽、鹼金屬離子與鹼土金屬離子等背景基質，故在進行砷汙染整治時，需考慮此類背景基質對所採用之水處理技術其除砷成效的干擾與影響。再者，若是遭受人為汙染之地下水，水體中除了砷與基質外，更可能進一步包含各類高濃度的鎘、鉻、銅、汞、鎳、鉛與鋅等重金屬汙染物質。故處理台灣地區含高濃度砷之地下水，需考慮之干擾基質與汙染物質可歸納為(1)鐵、錳離子；(2)鹽類與鹼(土)金屬離子與(3)重金屬共三大類別，整理如表 3-4 所示。

表 3-4 地下水體中可能對 CDI 除砷造成影響之干擾基質

類別	項目
鐵、錳離子	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$
鹽類與	$\text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$
鹼(土)金屬離子	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$
重金屬	$\text{Cd}^{2+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$ and Zn^{2+}

根據 2013 年「農地砷、汞汙染調查及管理策略研析計畫」之結果[3]，以濁水溪沖積平原南段內陸地區之水利署監測井為例，在採樣井深為 22.5 公尺時，於豐水期與枯水期之各項水質分析結果如表 3-5 與表 3-6 所示。氧化還原電位(oxidation-reduction potential, ORP)之分析顯示該地下水處於還原狀態，如前所述，鐵與錳的溶解度較高而較易以離子態存在，故其砷達第一類地下水管制標準與農業灌溉水標準(0.05 mg/L)，鐵含量達第一類地下水管制標準(0.3 mg/L)，錳則達第二類地下水管制標準和農業灌溉水標準(0.5 和 0.2 mg/L)。其它重金屬除少許之鋅濃度檢出外，大多重金屬皆為未檢出。鹼金屬、鹼土金屬離子與氯鹽等基質亦有檢出。



表 3-5 含砷地下水之水質分析結果(現場量測項目、砷、鐵、錳與重金屬)

	pH	導電度 μmho/cm	ORP mV	DO mg/L	砷	鐵	錳	鋅	鎘	鉻	銅	汞	鎳	鉛
					mg/L									
枯水期	7.1	627	-104	<0.1	0.358	1.75	0.201	0.010	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
豐水期	6.9	674	-114	0.3	0.184	0.431	0.547	0.010	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

表 3-6 含砷地下水之水質分析結果(鹽類與鹼(土)金屬離子)

	氯鹽	碳酸鹽	氟鹽	正磷酸鹽	硫酸鹽	亞硝酸鹽	硝酸鹽	總硬度	鉀	鎂	鈉	鈣
	mg/L											
枯水期	16.5	<1.0	0.91	2.53	39.7	N.D.	0.01	275	7.04	23.4	24.3	64.4
豐水期	16.9	<1.0	0.71	2.06	45.5	0.002	0.02	270	4.37	19.9	23.1	67.9



3.2. 現有之砷處理技術與其限制

綜合國內外除砷研究，被應用於去除水中砷含量的工程技術包含薄膜法、吸附劑吸附法、化學沉澱法與電混凝法，其中以薄膜法與化學沉澱法有較佳的去除效果，但應用於實場時，尚有其他限制因子而影響其實用性。整理上述各種技術如下所述：

(1) 薄膜法

薄膜技術具有選擇性高及操作簡易等優點，因此廣泛用於各種產業。RO 逆滲透 (Reverse osmosis) 是目前全球用於海水淡化與去除離子的主流技術，其原理是給予系統壓力差驅動某些分子通過薄膜，使無法通過的分子隔絕在薄膜的另一端。其他常見的薄膜法，依照孔徑大小可分為：奈米過濾 (Nanofiltration, NF)、超過濾 (Ultrafiltration, UF)、微過濾 (Microfiltration, MF)。

Figoli 等人於 1999 年以商用 NF 對模擬水樣進行五價砷的去除，發現五價砷的去除效率會受到 pH、溫度、初始濃度等參數影響，尤以低濃度時去除效率最差[9]。2000 年時，Kang 等人利用 RO 逆滲透比較不同 pH 值條件下，0.05 mg/L 的三價砷與五價砷去除效果。研究結果指出，利用 RO 逆滲透進行除砷程序，只對五價砷有較佳去除效果，三價砷最高在 pH 為 10 時亦只有 43% 的去除率[10]。林氏則發現國內小型 RO 逆滲透設備 (價格由台幣 7000 元至 25000 元) 處理高濃度砷原水 (1 mg/L) 時，砷之去除率可達 99%，但處理低濃度砷原水 (0.1 mg/L) 時，砷之去除率只達 86%，且水回收率僅 30%，相當耗水[2]。

薄膜法雖然具有選擇性高及操作簡易等優點，但是其去除效能仍受到污染物濃度 (不利於分離低濃度的污染物質) 影響而有所限制，另外其操作與維護成本較高，需要在高壓下操作，以及能源需求較高，且在使用一段時間後薄膜表面會有表面積垢的問題。

(2) 吸附劑吸附法

吸附劑利用其本身具有的高比例孔洞與高比表面積，提供吸附位置來儲存離子。常見的吸附劑有活性碳、活性氧化鋁、二氧化鈦、零價鐵和沸石等，另外也可使用離子交換樹脂，來做為除砷之方法。

以二氧化鈦為吸附劑時可先以二氧化鈦光催化氧化法 (photocatalytic oxidation, PCO)，利用紫外光照射使三價砷或有機砷被氧化成帶電的五價砷，接著再利用二氧化鈦本身的高孔隙率將砷吸附移除，雖然此法可藉由氧化改善三



價砷不帶電問題，但應用於實場時尚得考慮光照週期是否足以使二氧化鈦有效地進行光催化反應[11-13]。Nikolaidisa 等人以大規模的零價鐵實場系統進行實驗 8 個月，可有效地將水中的砷含量降低至 0.01 mg/L，砷的去除率達到 99%，然而出流水經過過濾後仍然殘有高含量的鐵屑，因此後續尚需增加鐵的去除單元[14]。陰離子交換樹脂亦可用於砷的去除，且其具有吸附速度快、高吸附容量與可再生等特點[15]，但樹脂再生需使用高濃度的酸液。Akin 等人於 2012 年利用廢棄紅泥土 (Waste red mud) 合成具有磁性的奈米顆粒 (Fe_3O_4)，結果顯示其對於模擬廢水與天然地下水的砷皆有不錯的去除效果[16]。

國內亦有學者研究利用水熱法合成磁性奈米鐵氧磁體尖晶石，測試其對水體中含砷污染之吸附效能[17]，發現在 pH 3 至 11 的操作區間，隨著 pH 愈低此吸附劑對於砷有愈佳的吸附效果，且經由分析結果顯示，被吸附於鐵氧磁體上的五價砷並不會被其晶格內的二價鐵還原成更具毒性的三價砷，因此不會對水體環境產生更大的危害。游氏實際將磁性奈米鐵氧磁體尖晶應用於受砷污染地下水之整治，當添加 0.05 g 之吸附劑量於地下水體積 10 mL，進行為期 4 小時的吸附時間，不論在中性或酸性條件下，砷的移除效率可達 91.7% 以上，但鐵氧磁體於酸性環境下 ($\text{pH} < 2$) 會有些許鐵溶出[17]。

利用吸附劑去除物質的缺點是會產生有毒的污泥或副產物，且當目標物質濃度過低時，吸附效果不明顯，因此濃度是吸附劑吸附法的一大限制因子，而砷在水體中的濃度偏低，故不適合以吸附劑吸附法去除水中砷。另外，使用吸附劑吸附法還得考慮吸附劑的殘留，如懸浮性的奈米級二氧化鈦與鐵屑顆粒，如何將之完全回收也是需要考慮的問題之一。

(3) 化學沉澱法

化學沉澱法是藉由添加之化學混凝劑直接與砷分子接觸，使砷分子在水中與混凝劑反應產生膠羽 (Floc)，令其體積變大而易於沉澱，或是使砷在後續的程序中更好去除。

1997 年有學者利用氯化鐵與明礬，進行水中砷的混凝去除，發現當水中存有天然有機物時，氯化鐵與五價砷的混凝去除效果會下降，且兩者混凝效果皆會受到 pH 的限制，而三價砷的去除效率更是不明顯，且會受到原水成分的影響，例如當水中存有硫酸鹽及天然有機物時，會減低氯化鐵除砷的效果[18]。化學混凝劑又可分為陽離子型、陰離子型與非離子型混凝劑，Baskan 與 Palab 使用硫酸鋁此種陽離子型混凝劑，以沉澱／共沉澱法 (Precipitation/Coprecipitation)



去除飲用水中的砷，結果顯示在低初始砷濃度下，以高硫酸鋁劑量可得最佳的砷去除效果，反之，在高初始砷濃度下，低硫酸鋁劑量即可得到不錯的砷去除效果，且陽離子型會比使用陰離子型與非離子型混凝劑，具有更佳砷的去除效果[19]。

常見的混凝劑如鋁、硫酸鐵、氯化鐵、消石灰、氫氧化鐵及聚合氯化鋁等，種類多樣且易於取得，但是此方法的缺點是會釋放出氯化物與有毒廢污泥，而這些物質後續的處理又是一道問題，化學沉澱法亦受到原水組成是否產生競爭吸附位置、污染物濃度低必須提高加藥量等限制因子，影響到其應用於實場的實用性。

(4) 電混凝法

電混凝法類似於化學沉澱法，同樣使砷分子與化學物質接觸反應產生沉澱，但電混凝法是藉由施予電極電壓，使電極釋出能夠與砷分子產生沉澱的離子，進而從水中去除砷離子。Koby 等人在實驗室中配製 0.05 mg/L 砷的原水，使用鋁與鐵做為電極，當施加電壓時，陽極釋出鋁離子 (Al^{3+}) 或鐵離子 (Fe^{2+} 、 Fe^{3+})，並且與水中的氫氧根離子 (OH^-) 進行一系列反應，形成 $\equiv Al-OH$ 或是 $FeOOH$ 等物質，再與水中的砷離子結合產生沉澱加以去除[20]。此法缺點與化學沉澱法類似，同樣會產生有毒的廢棄污泥，且此方法限制因子為需施加一定程度的高電壓才可將陽極之金屬釋出，勢必消耗大量能源。

綜上所述，整理各項現有砷處理技術之原理、種類、優點及缺點如表 3-7 所示，可知薄膜法需額外給予壓力驅動離子滲透，成本較高，且表面易積垢；吸附劑吸附法無法有效處理低濃度水樣，且需考慮到吸附劑殘留；化學沉澱法須額外添加化學藥劑，且需要一定加藥量才可對低濃度水樣有較佳去除率，且會產生大量污泥；電混凝法則是耗能且產生大量污泥，故在砷處理技術上，持續精進與改善，以發展出節能、經濟且能有效除砷的創新性技術，以提升國內農業灌溉用水與飲用水之用水品質與安全性，並預防農地土壤汙染與民眾健康遭受潛在危害風險，同時對被污染之場址進行整治工作，有其必要性與急迫性。



表 3-7 現有之砷處理技術與其限制

	薄膜法	吸附劑吸附法	化學沉澱法	電混凝法
原理	給予系統壓力差驅	吸附劑利用其本	藉由添加之化	藉由施予電極電
特色	動部分較小分子通 過薄膜，剩餘較大 分子隔絕在薄膜的 另一端。	身具有的高比例 孔洞與高比表面 積，提供吸附位 置來儲存離子	學混凝劑直接 與砷分子接觸 反應產生沉澱	壓，使電極釋出 化學物質與砷分 子接觸反應產生 沉澱
種類	- RO 逆滲透(RO) - 奈米過濾(NF) - 超過濾(UF) - 微過濾(MF)	- 活性碳 - 活性氧化鋁 - 二氧化鈦 - 零價鐵 - 沸石	- 鋁 - 硫酸鐵 - 氯化鐵 - 消石灰 - 氫氧化鐵 - 聚合氯化鋁	- 鋁消耗性電極 - 鐵消耗性電極
優點	- 操作簡易 - 選擇性高	- 操作簡易	- 種類多樣 - 且易於取得	- 操作簡易 - 加藥量與污泥 量和化學沉澱法 相比較少 - 電解產生之氣 泡有浮除效果
缺點	- 低濃度效果差 - 操作與維護成本高 - 薄膜表面積垢問題	- 低濃度效果差 - 二次污染 - 產生有毒污泥 或副產物 - 吸附劑殘留與 回收問題	- 低濃度效果差 - 二次污染 - 產生有毒污 泥或氯化物 - 原水基質競 爭吸附位置	- 產生有毒污泥 - 二次污染 - 高壓耗能

3.3. 電容去離子技術

3.3.1. 電容去離子技術原理

電容去離子技術(capacitive deionization, CDI)是一種新穎的電化學處理程序，以奈米結構碳材(nanostructured carbon materials)為基礎，利用電吸附(electrosorption)原理來移除水體中的帶電荷污染物質或是離子。電容去離子技術有別於一般耗能、高壓的傳統去離子之薄膜分離、電透析等程序，在水處理過程中採取通道式 (flow-through) 結構，不牽涉到薄膜裝置，對於顆粒污染物的要求不高，並且操作在低壓(0.2–0.3 MPa)與低電壓(0.8–1.2 V)的環境下，系統亦具可逆性，無二次污染物的問題，固可被視為一個清淨節能的創新技術，並被認為最具有取代傳統的去離子技術之潛力[21–22]。

電容去離子技術的工作原理為是在兩側的多孔碳材電極之間施加外部電壓，如圖 3–2 所示，在兩電極之間會形成一個靜電場，由於必須維持溶液的電中性，帶正電荷的正極會吸引溶液中的陰離子(如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 等)，而負極則會吸引陽離子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)。所以，水體中帶電荷的離子會往相對應的相反電荷電極材料移動，離子並進一步在電極孔洞內的比表面與水溶液的固液界面之間，形成電雙層(electrical double layer, EDL)，使得大量的電解質離子能儲存在具奈米孔洞的碳電極材料中，達到移除水中離子與脫鹽之目的。由於電吸附過程，離子的儲存並非是依靠化學反應來進行，它的系統再生是依據通過電極的放電程序，僅需將兩側電極上的電壓移除，原本儲存在碳材孔洞內的陽離子與陰離子，會被重新釋放到水溶液中。

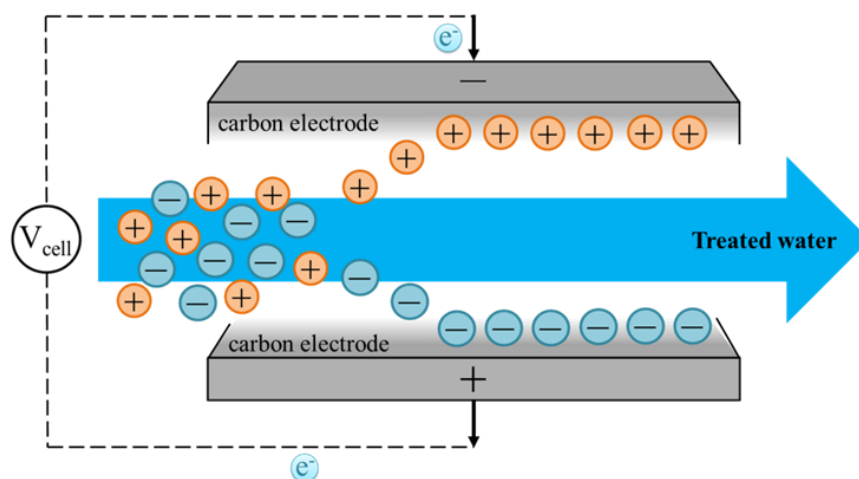


圖 3–2 CDI 技術原理示意圖



選擇適當的碳材種類與結構進行電極之製作，對 CDI 相當重要。優良的電極必須具備有以下三個特性：(1) 高比表面積，提供足夠的吸附位置；(2) 適當的孔洞分佈，有利於電荷離子在孔洞中的傳輸；(3) 高電容特性，影響充電或移除電荷離子時，所能吸附的離子多寡[21]；(4) 高度選擇性，可選擇性移除水中目標物質，如重金屬、稀有金屬物質等。目前國際上學術研究有關於電容去離子技術之研究大多致力於開發高電容效率的碳電極材料，如碳氣凝膠(carbon aerogel)、活性碳(activated carbon)、活性碳纖維(activated carbon fiber)、及奈米碳管(carbon nanotube)、中孔洞碳材(mesoporous carbon)等，這些奈米碳材共同的特點有機械性質穩定、導電性質佳、與高的比表面積值，適合作為電吸附電極材料。而本研究計畫中使用的活性碳(Filtrisorb 400, Chemviron Carbon Inc.)為目前最廣泛應用於廢水處理工業的活性碳之一，它是經由煙煤(Bituminous coal)以氣體活化製備而來，具有高比表面積(1050 - 1200 m²/g)、良好的機械強度與電化學穩定性、適當的微孔洞(<2 nm)與中孔洞(2~50 nm)比例，且製造成本較低，相當適合做為電吸附電極之材料[23]。

另外，溶液的特性，如含有的離子種類(選擇性競爭或依附)、離子特性(價數、型態)與 pH 值(帶電特性的改變)等，亦是影響 CDI 去除效率的因子。從應用面角度而言，電容去離子技術可用於半鹽水的除鹽、家庭或是工業廢水的軟化、廢水淨化、海水脫鹽、半導體廠的高純水製備，所要移除的水體中離子亦不相同。以硬水的軟化而言，二價鈣、鎂離子的移除為主要目的，而非一價的鈉離子等，所以當水溶液中含有數種不同類別的帶電離子時，奈米碳材對於離子的選擇性扮演的重要的角色，可以決定電容去離子的處理效率。

當外部電場施加於奈米碳材，因為這些離子具有不同的帶電價數與水合半徑，造成其對於奈米孔洞之電吸附行為不同，產生選擇性的電吸附行為。Gabelich 等人以碳氣凝膠進行進行電吸附實驗，由於碳氣凝膠有許多的細微孔洞，實驗結果發現不同離子的移除效率乃主要取決於離子的水合尺寸(hydrated size)，水合離子半徑較小的離子較容易被奈米孔洞以電吸附方式從水中移除： $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ [24]。不過，Gao 等人[25]與 Seo 等人[26]的研究中分別使用奈米碳管/奈米碳纖維與活性碳作為電極，則發現離子的選擇性決定於帶電荷離子的價數，帶電價數高的離子較容易被從水體中以電吸附方式移除。由以上討論可知，目前國際上的研究結果對於奈米碳料與離子之間的電吸附關係，仍未受到足夠的重視，與未有具體的共識。尤其對於重金屬離子而言，在 CDI 系統中的反應機制，因為其帶電價數與水合半徑的不同，以及與碳電極表面的電化學反應尚未被釐清，因此其相對應的理論機制亦尚存許多的研究探討空間。

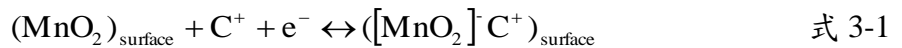


3.3.2. 電極表面修飾技術

如前所述，CDI 的電極應具有高比表面積、適當的孔洞分佈與高電容特性，主要目的即在於促進電荷離子在孔洞中的傳輸，並提供足夠的吸附位置。除選用合適的碳電極材料以符合上述需求外，亦可針對碳質電極進行表面修飾，增加吸附容量並開發具有高度選擇性之電極材料。現有之電極表面修飾技術方法包含披覆金屬氧化物或離子交換樹脂。

(1) 披覆金屬氧化物

在高比表面積碳材製作而成的電極中添加金屬氧化物，進行表面修飾，以增加對特定離子的移除效果與選擇性。Lado 等人利用碳毡作為電極處理含 CaSO_4 之水溶液，並在陰極披覆 SiO_2 增加電極對 Ca^{2+} 的去除能力，另在陽極披覆 Al_2O_3 提高電極對 SO_4^{2-} 的選擇性移除能力[27]；Chen 等人在碳纖維上披覆 MnO_2 對低濃度(200 ppb) Cd(II) 進行電吸附移除實驗，實驗結果顯示碳電極披覆 MnO_2 後其比表面積增加，使得碳電極有更多吸附位置可進行吸附作用，故對 Cd^{2+} 的吸附容量與吸附速率皆有提升之效用[28]；Yang 等人則以 MnO_2 與多孔性碳材之複合物作為電極，使碳電極具有高比表面積與高吸附容量，而增加其除鹽能力[29]。如式 3-1 與式 3-2 所示，在製作電極時添加 MnO_2 可增加吸附容量之原因，係 MnO_2 可作為吸附位置與正電離子結合(式中 C^+ 表示正電荷離子) [30, 31]。



亦有研究以水熱法在碳衣上披覆 ZnO ，對 100 ppm NaCl 進行除鹽處理[32]，因在含有 ZnO 之電極施加電場時，在 ZnO 會產生電子洞對，電子會從外部電路傳輸至另一個電極而造成電荷累積，故在電場作用下 ZnO 可使電極對離子的吸引力增加。和 ZnO 有一樣效果的金屬氧化物是 TiO_2 ，若使用含有 TiO_2 的電極進行電容去離子實驗，在施加電壓後， TiO_2 會產生電子洞而使陰極累積電子，吸引正電離子，而陽極可吸引更多負電離子，Chang 等人以溶膠凝膠法在活性碳上披覆 TiO_2 處理 500 mg/L 鹽水溶液，結果指出碳電極對鹽類的物理吸附容量會因為下降物理吸附位置被 TiO_2 佔據而下降，但是其電吸附容量則可明顯提升[33]，類似之研究尚包括將 TiO_2 披覆在碳衣



[34-35]或石墨[36]電極上進行改質，以增加電極除鹽能力。

(2) 披覆離子交換樹脂

Lee 等人將離子交換薄膜(ion-exchange membranes, IEMs)披覆在電極表面進行除鹽實驗，成功提升除鹽效率 19% [37]；Kim and Choi 等人則在活性碳電極披覆陽離子 IEMs，將 CDI 系統的電流效率自 41% 提升至 75% [38]；Zhao 等人亦指出經離子交換樹脂修飾過後之電極，其能量消耗較未經修飾之電極低 [39]。除 IEMs 外，離子交換樹脂亦可以離子交換氈(ion-exchange felts, IEFs)與離子交換樹脂(ion-exchange resin, IER)顆粒的形式與 CDI 技術結合，Liang 等人即研究在電極表面分別披覆 IEMs、IEFs 與在 CDI 系統流道中填充 IER 顆粒，比較三種離子交換樹脂形式對提升 CDI 除鹽效率的差異性 [40]。結果指出披覆 IEFs 可提升 CDI 系統的除鹽效率，但會降低充電效率與除鹽速率，使用 IEMs 則對除鹽效率、充電效率與除鹽速率皆有正面提升作用；填充 IER 顆粒對 CDI 性能的提升效果則又優於 IEMs。此外，披覆離子交換樹脂也可增加對水中離子的選擇性，Kim (2015)將陰離子交換樹脂粉末披覆在碳電極表面，增加電極對 NO_3^- 的選擇性吸附能力。

3.3.3. 地下水中去除鹽之應用

電容去離子技術具備節能、操作簡單等優勢，在現今的研究中，對於處理海水與淡水間的半鹽水(brackish water, 1000 ~ 3000 ppm NaCl)已有顯著之功效 [42]。Ganzi 等人於 1992 年研究 CDI 淨化水體的能力，發現在 RO 逆滲透程序後接上 CDI，能夠得到比傳統離子交換樹脂淨化效果更佳的超純水，而且不需要使用化學藥劑再生樹脂 [43]。

在 2013 年，Mossad 等人對高鹽分地下水進行脫鹽處理，是國際上首次以攜帶型 CDI 單元於澳洲內陸進行含鹽地下水脫鹽程序，實驗結果顯示，CDI 單元具有足夠的去鹽能力與硬度的去除效果，且水的總回收率可達到 75 % 至 80 %，證明此攜帶型 CDI 單元對於微鹹水的地下水為一種可行的處理技術 [44]。此外，Mossad 等人為了調查 CDI 的離子選擇性，針對多離子溶液及溶解性二氧化矽，進行不同操作條件對電吸附效率與能源消耗的影響，發現離子選擇性主要取決於電荷及離子的水合半徑（陽離子： $\text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ 及陰離子： $\text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{NO}_3^-$ ），而溶



解性二氧化矽則因不帶電的原因，不影響 CDI 的去除效果，另外，CDI 的去除效率可藉由降低離子強度、流速與溫度而提高[45]。除上述將 CDI 應用於地下水整治除鉻與除鹽之外，CDI 技術於地下水去除重金屬與砷之應用亦被提出討論，整理如次節所示。

3.3.4. 地下水中去除重金屬之應用

國內僅有部分學者針對 CDI 技術處理低濃度之重金屬溶液進行研究：鄭氏(2007)與李氏(2009)研究不同價數、離子半徑之重金屬離子於碳氣凝膠電吸附之比較[46-47]，顯示在不同重金屬組合及同種金屬不同價數等參數之吸附有不同之結果。而本研究團隊對於以 CDI 技術對重金屬銅離子之去除亦有成功之研究案例，與其它國外利用 CDI 技術處理特定重金屬離子之研究整理如下：

(1) 鉻離子之移除

目前國際上將 CDI 作為地下水整治技術，最早於 1997 年由 Farmer 等人以碳氣凝膠電極對地下水中鉻離子之去除整治研究，其結果可將鉻濃度由 35 ppb 降至 2 ppb，遠低於當地地下水管制標準 11 ppb[48]。Rana 等人(2004)利用碳氣凝膠電極去除廢水鉻離子之結果顯示，在高電流、酸性情況下，鉻離子去除率可達 98%[49]；

(2) 鐵離子之移除

Li 等(2010)使用具有高導電度與高比表面積的奈米石墨板作為 CDI 電極處理含 FeCl_3 水溶液，進行鐵離子之去除實驗，在電壓 2.0 V 初始濃度 20 mg/L 下吸附容量可達 0.5 mg/g；該研究亦針對鐵離子在其它正電荷離子 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) 存在下，所使用電極對鐵離子的移除能力，實驗結果指出不同離子的吸附容量受離子價數與離子水和半徑影響，其吸附容量大小如下所示： $\text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ [50]。

(3) 銅離子之移除

廖氏(2006)探討利用碳氣凝膠紙電吸附於二氯化銅水溶液現象之研究，於施加電場 1.2 V、1.0V 時，銅離子之去除率可達 99 %、95 % [51]；Hung 等(2010)以幾丁聚醣改質活性碳布去除廢水中之銅離子，改質後之活性碳布對銅離子之吸附容量可達 0.854 mmol/g [52]；Gao 等(2008)使用合成於石墨板上之奈米碳管及奈米碳纖維合成材料為電極進行銅離子之電吸附，結果



顯示奈米碳管及奈米碳纖維合成電極可有效的達到銅離子去除之目的[53]；Zhan 等(2010)發展出先施加 30 分鐘反向電壓 0.8 V 再斷電 30 分鐘，可回收經 1.2 V 吸附 60 分鐘之銅離子達 93%，並讓電極再生[54]；Oda and Nakagawa(2003)利用活性炭做為電極進行不同低濃度離子溶液去除研究，銅、鋅離子能夠被活性炭吸附去除[55]。

本團隊亦利用 CDI 系統去除水中的銅離子，以活性炭 F400 做為電極材料，比較不同電壓下銅離子的去除效果與反應後的電極特性，並且藉由充放電循環實驗，測試電極吸脫附銅離子之效果，結果顯示活性炭電極具有良好的穩定性與重複使用性。在競爭性吸附研究上，於銅溶液中添加不同的物質，如氯化鈉、天然有機化合物與二氧化矽，測定銅的選擇性，以及這些物質對於銅的去除效果影響，發現當氯化鈉與天然有機化合物濃度高時，會與銅離子競爭碳電極吸附位置，使得銅的吸附量下降[56]。

3.3.5. 去除地下水中去除砷之應用

除前述鉻、鐵與銅離子之去除研究外，亦可將 CDI 技術應用於地下水砷污染之去除，故目前在國際上利用 CDI 技術處理地下水砷污染問題已成為一趨勢。而於國內而言，本研究團隊具有豐富之 CDI 電極製作、CDI 系統設計與操作經驗，並於 104 年接受環保署土汙基管會補助，執行「以電容去離子技術移除地下水中砷之研究」，成功證實電容去離子技術(Capacitive Deionization, CDI)，對水體中砷具有良好的去除效果，故使用 CDI 技術處理地下水砷污染問題，本團隊於國內處於領先地位。本節將進一步整理國際上與本團隊利用 CDI 原理與技術去除下水砷污染之研究。

國際上在 2008 年，Garrido 等人使用商用 CDI 模組(DesEL-4k, ENPAR Technologies Inc.)處理墨西哥一處作為飲用水水源的地下水，該處地下水砷污染濃度最高測值達 2.35 ppm，遠高於當地法規標準(0.025 ppm)。此商用 CDI 模組由四個 CDI 單元並聯組成，每個 CDI 單元的電極是由多孔洞性碳質材料緊密堆疊而成，總面積達 10 m²。該研究係以含有 0.2–0.8 ppm 總砷的進流水通過該商用 CDI 模組，分別經過 480 秒、120 秒與 20 秒的充電、放電與放流操作程序，可成功使總砷濃度下降至儀器偵測極限(0.005 ppm)之下，進而符合當地飲用水水源砷含量法規標準[57]。Bain 等人(2010)以商用粒狀活性炭作為吸附劑，對水體中無機砷進行物理吸附，並以網狀 Pt 金屬絲作為電極架設在粒狀活性炭的兩側(請見圖 2-3)，以外加電壓 1.5V 的方式給予電場，以電吸附機制加強粒狀活性炭對水體中無機砷之吸附容量。此研

究係以外加電場輔助傳統吸附處理程序之方法，提升吸附容量，雖所架設之設備並非屬於 CDI 技術(CDI 技術是直接以多孔性碳質材料作為電極)，但其應用之原理與 CDI 技術相同是利用電吸附機制去除水中污染物。研究結果顯示在外加電場輔助下，經由電吸附機制可有效提升活性碳顆粒對無機砷的吸附容量，且經由電吸附機制吸附之離子在電場移除後可 100% 脫附出來，電極重複使用性良好。該研究亦指出溶液中存在不同金屬離子（如鉻、鐵與鎳離子）會顯著影響砷離子的移除效能[58]。

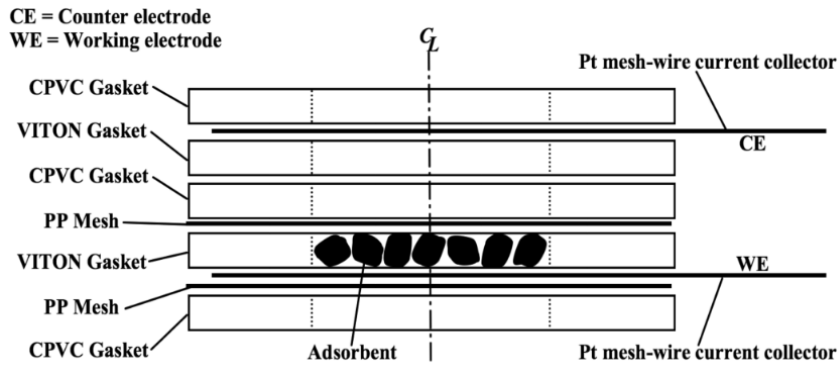


圖 3-3 利用外加電場增加活性碳顆粒砷吸附容量之單元構造圖

Beralus 等人(2014)則是使用過濾式電化學反應槽，以 Pt/Ti 與石墨為電極，分別在陰極或陽極表面上放置粒狀活性碳，探討以粒狀活性碳作為吸附劑，並給予外加電場方式對移除地下水中砷污染之影響。結果指出利用電場作用及電吸附機制可有效增加粒狀活性碳對地下水中砷的吸附容量。該研究亦指出三價砷可能會與電極產生氧化反應而轉變為五價砷，而五價砷在溶液中主要以帶負電之形態存在，故較易被位於陽極而充滿正電之活性碳顆粒吸附，因此實驗結果顯示當活性碳顆粒安置於陽極時，其吸附容量之提升更為明顯[59]。最新的研究則使用 TiO_2 對碳纖維進行表面修飾，以作為 CDI 電極，在 1.5V 之外部電壓下處理 100 ppb 低濃度五價砷之水溶液，經 CDI 處理後之水體砷濃度下降至 6 ppb，符合飲用水水源標準；該研究亦指出在其它溶解性離子存在下，將影響砷移除效率，在不同離子存在下身之移除效率依序排列如下所示： $\text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SiO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \approx \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ [60]。

於國內而言，本研究團隊在 2015 年接受環保署土汙基管會補助執行「以電容去離子技術移除地下水中砷之研究」(目前執行至期中進度報告)，成功證實 CDI 技術可以電吸附機制有效去除水中砷物種(包括三價砷與五價砷)；亦發現 CDI 技術與傳統砷處理技術相比，可有效處理含低濃度(100 ppb)砷污染之水體，恰符合砷在天然水體中低濃度之特性，故 CDI 技術於地下水除砷之應用上，具有持續發展並進行實場化之潛力。該研究亦指出，五價砷因在 pH 值小於 6.9 以下時，係以 H_2AsO_4^- 為



主要型態，而當 pH 值介於 6.9 至 11.5 時，則是以 HAsO_4^{2-} 為主要型態，皆屬於帶電離子，故在電場作用下，較易以電吸附機制吸附去除而具有較佳的電吸附容量。CDI 單元處理水體中的五價砷時，主要是以活性碳電極(陽極)，以電吸附機制去除之，若無法以電吸附去除之殘存五價砷，則可能在陰極進行還原反應，轉變成三價砷。由於三價砷在溶液中不具有帶電性，其電吸附效果有限，但可藉由 CDI 單元外加電壓，在陽極活性碳電極表面上，使三價砷轉變成帶電的五價砷而被電吸附去除，因此增加其砷移除效率與吸附容量。於電極之穩定度測試部分亦顯示，活性碳電極經多次吸脫附後，其吸附容量變化不大，顯示電極具有相當穩定的再生效果。再者，地下水整治方法中，抽取處理法(pump and treat, P&T)適用於整治地下水中之溶解性物染物質，故以 CDI 技術處理含砷地下水體時，建議可採 P&T 法進行現場處理。於實際應用上，可先以抽取井設備抽出含砷之地下水體後，再以電容去離子設備做為地面處理設備，進行砷移除作業。而地面處理設備通常可視水質狀況或污染物特性進行調整，如前所述，溶解性離子或天然有機物等物質會對 CDI 技術除砷之效能造成影響，故可在 CDI 模組前串接水處理設備，如微過濾(microfiltration, MF)或超濾膜(ultrafiltration, UF)過濾系統，先降低水體中干擾物質含量，再以電容去離子技術去除水體中砷污染。

由前述文獻整理可知，CDI 技術可處理低濃度污染水體，電極具有重複再使用之優點，控制適當之電壓可使三價砷轉變為毒性較低的五價砷，再經電吸附機制去除，故適用於處理含砷地下水體，且在實際應用上可採用 P&T 方式進行砷移除作業。惟目前國內尚未執行模場規模之試驗計畫，僅有本研究團隊於 104 年所進行之「以電容去離子技術移除地下水中砷之研究」具體提出 CDI 技術應用於處理含砷地下水之相關處理機制與研究結果。然而，國內地下水砷污染，與地下水間接造成之農地砷污染，以及其它人為造成之砷污染問題卻仍持續對國人健康安全造成潛在危害風險，在傳統水處理技術未能有效解決國內砷污染問題之困境下，加速 CDI 技術進行模場試驗與實場化有其必要性。綜上所述，本研究團隊將延續前一年度之研究成果，結合現有水處理技術(如薄膜技術)作為前處理程序，建構電容去離子系統模組，進行 CDI 技術應用於實場處理含砷地下水之先驅試驗。



四、研究方法與過程

4.1. 研究流程與架構

本計畫之研究架構如圖 4-1 所示：

本研究計畫之目的在於考量電容去離子(Capacitive deionization, CDI)技術實際應用於地下水整治時可能遭遇之干擾與困難，建構電容去離子技術系統整合模組，進行 CDI 技術處理含砷地下水之先驅試驗。

在研究規劃中，首先進行採樣工作，完成含砷地下水之基質特性分析，了解地下水鹼(土)金屬族與鹽類、重金屬、與鐵錳離子等溶解性基質含量。接者，進行 CDI 模組與微過濾薄膜膜組(microfiltration, MF)的整合工作，建構電容去離子技術系統整合模組(MF-CDI)，從而進行模組試驗。除評估 MF-CDI 模組移除水體砷污染之成效，並探討溶解性基質對於 CDI 技術除砷之干擾行為。同時，以表面修飾技術在活性碳電極上塗布一層離子交換樹脂，以增加電極對砷的吸附容量，最後以修飾改質後之電極處理含砷地下水，評估砷去除率的優化效果。

本計畫之研究架構如圖 4-1 所示：

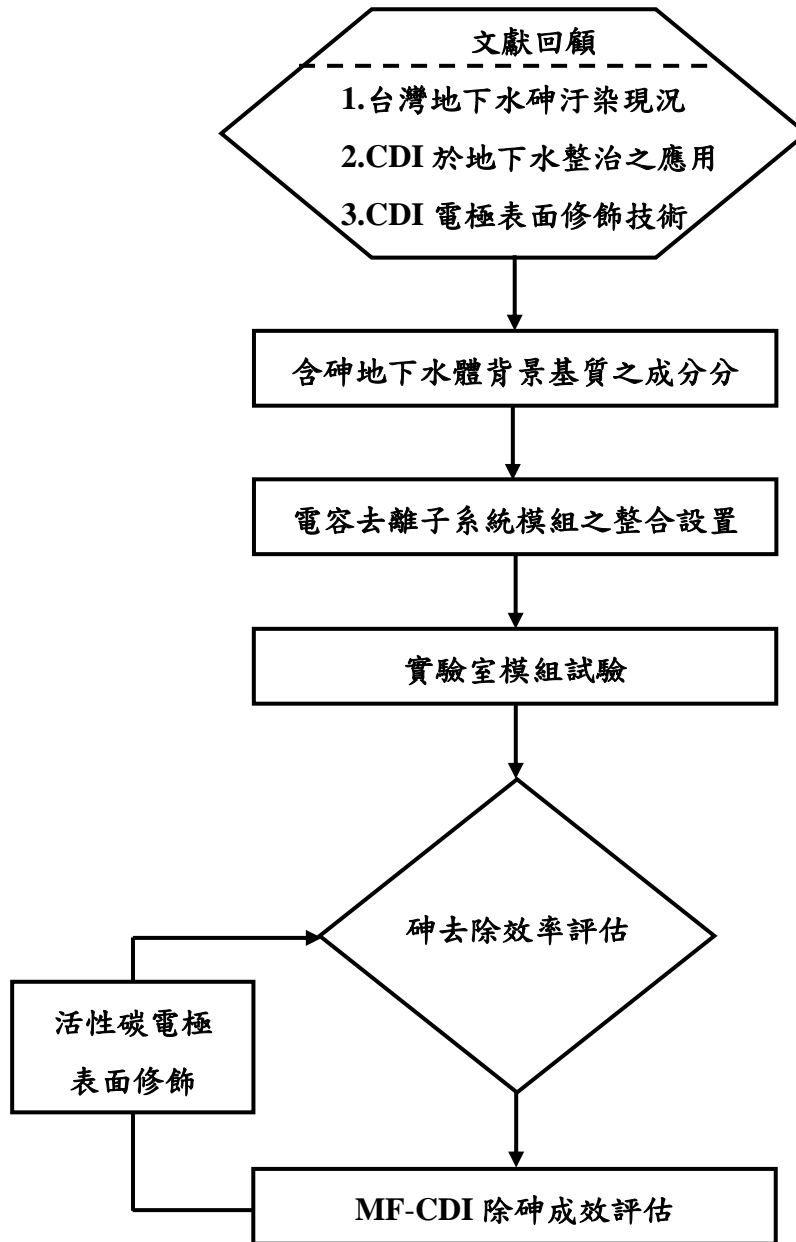


圖 4-1 研究架構圖



4.2. 研究方法

4.2.1 含砷地下水體背景基質之成分分析

台灣地區含高濃度砷之地下水中，含有懸浮固體、微生物、有機巨分子等非溶解性物質，有可能造成 CDI 電極堵塞而影響砷移除能力。除此之外，溶解性物質部分除砷之外尚包含鐵、錳離子，以及氯鹽、硝酸鹽、氟鹽、正磷酸鹽、鹼金屬離子與鹼土金屬離子等背景基質，故在進行砷汙染整治時，需考慮此類背景基質對所採用之水處理技術其除砷成效的干擾與影響。再者，若是遭受人為汙染之地下水，水體中除了砷與基質外，更可能進一步包含各類高濃度的鎘、鉻、銅、汞、鎳、鉛與鋅等重金屬汙染物質。故處理台灣地區含高濃度砷之地下水，需考慮之干擾基質與汙染物質可歸納為 (1)鐵、錳離子、(2)鹽類與鹼(土)金屬離子與(3)重金屬共三大類別。

考量上述原因，本計畫執行單位擬於符合計畫需求之實際地下水體進行採樣。由 2013 年高等人於「農地砷、汞汙染調查及管理策略研析計畫」之監測井水質分析結果可知嘉義縣溪口鄉之區域性地下水水質監測井，該區之地下水含砷濃度於枯水期位於 50–350 ppb，於豐水期則為 10–200 ppb，且含有多種溶解性物質於地下水體之中，符合本計畫需求。本計畫選擇嘉義縣溪口鄉之「區域性地下水水質監測井(井號 Q00286)」，採樣方法遵循環保署公佈之「監測井地下水採樣方法(NIEA W103.54B)」，以長 36 吋，直徑 1.6 吋之貝勒管進行地下水採樣工作，採樣深度為 50 公尺、採取水樣共 40 公升。本計畫將對水樣進行成分與特性分析，分析項目、儀器/方法與試驗規範如表 4-1 所示。



表 4-1 水質分析項目與方法

類別	分析項目	分析儀器/方法	試驗規範
基本水質分析	pH	pH 計	NIEA W424.52A
	導電度	導電度計	NIEA W203.51B
	氧化還原電位 (ORP 值)	氧化還原電位計	- -
	水溫	溫度計	- -
非溶解性物質	懸浮固體	過濾分離秤重法	NIEA W211.50C
	Dissolved SiO ₂	Silica 分析儀	Silica 分析儀
溶解性物質	陰離子 ^a	離子層析儀(IC)	NIEA W415.52B
	鹼(土)金屬離子 ^b	感應耦合電漿原子	
	砷、鐵、錳離子 ^c	發射光譜儀	NIEA M104.02C
	重金屬 ^d	(ICP-OES)	

^a 陰離子：氯離子(Cl⁻)、氟離子(F⁻)、硫酸根(SO₄²⁻)、磷酸根(PO₄³⁻)

^b 鹼(土)金屬離子：鈣(Ca²⁺)、鎂(Mg²⁺)、鈉(Na⁺)、鉀(K⁺)

^c 砷(總量)、鐵(總量)、錳(Mn²⁺)

^d 重金屬：鎘(Cd²⁺)、鉻(Cr²⁺)、銅(Cu²⁺)、汞(Hg²⁺)、鎳(Ni²⁺)、鉛(Pb²⁺)、鋅(Zn²⁺)

4.2.2 電容去離子系統模組之整合設置

受砷污染之地下水體含有懸浮固體、微生物、有機巨分子等非溶解性物質，考量將 CDI 技術進行實場應用時，CDI 模組之多孔活性碳電極之孔洞可能遭受此類物質之堵塞或在碳極表面形成積垢，而影響 CDI 技術除砷之成效。因此，本研究預計將前一年度計畫操作穩定之 CDI 模組結合微過濾(microfiltration, MF)模組技術，擬先以 MF 模組先將懸浮固體、微生物、有機巨分子等非溶解性物質自地下水體去除後，再以 CDI 模組去除地下水體中之砷污染。綜上所述，本研究計畫擬以商用之 MF 模組串接本研究團隊自行研發設計之高效能 CDI 模組，建立電容去離子系統模組(MF-CDI)，如圖 4-2 所示。

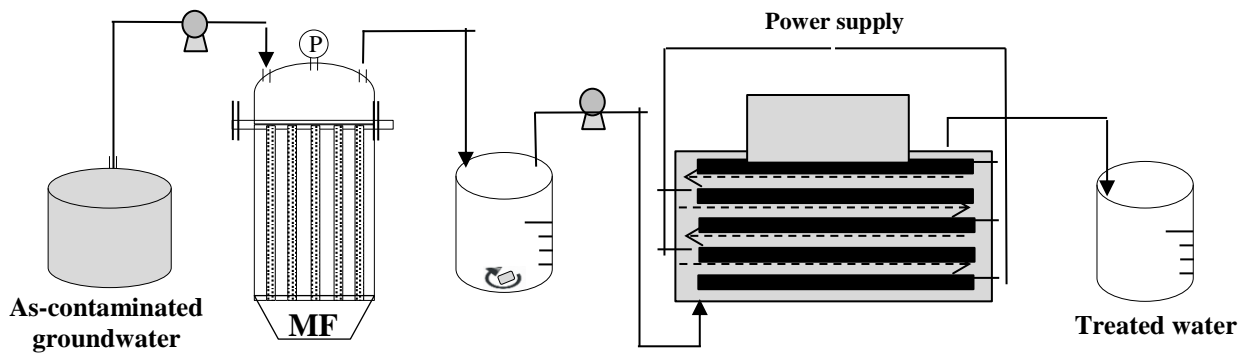


圖 4-2 電容去離子系統模組(MF-CDI)示意圖

(1) CDI 模組

本研究計畫所使用之 CDI 模組為本研究團隊於 104 年接受環保署土汙基管會補助，執行「以電容去離子技術移除地下水中砷之研究」之研究計畫時所生產製造，目前已可穩定運作。其模組構造為上下各有一承受組裝壓力之金屬鋁板，另使用高導電率之鈦版作為塗布碳材之導電基板，每片電極上可塗布之碳材有效面積為 600 cm^2 ($20\text{ cm} \times 30\text{ cm}$)，CDI 模組實照圖如圖 4-3 所示。



圖 4-3 CDI 模組實拍圖



(2) AC 電極製作

本研究 CDI 模組所使用之電極，其基材為具有高孔隙與比表面積 $964 \text{ m}^2/\text{g}$ 的商用活性炭 (Filtrisorb 400, Chemviron Carbon Inc.)，製作方法首先將粉末狀的活性炭先以去離子水進行清洗，再經由高分子聚合物聚偏氟乙烯(Poly(vinylidene fluoride), PVdF)與碳粉末摻雜加入於二甲基乙醯胺(N,N-Dimethylacetamide, DMAc)溶液中，將活性炭與聚偏氟乙烯以 9:1 的比例混和。混和之材料攪拌均勻 2 小時後，碳材會呈現濃稠之泥漿狀，然後將其均勻塗布於鈦版上後，置入於常壓 120°C 烘箱 2 小時，待前步驟完成後烘箱改以 80°C 以真空狀態再放置 2 小時，讓碳材微孔隙中的 DMAc 能夠完全揮發，同時碳粉末可形成穩定結構之薄板片狀(thin sheet-like formulation)的電極材料，即可得到電吸附電極材料以應用於電吸附程序中。

4.2.3 實驗室規模模場試驗

本計畫將使用電容去離子系統模組(MF-CDI)對實際地下水體進行砷移除作業，以 MF 去除地下水體中懸浮固體、微生物及有機分子等可能堵塞 CDI 電極孔洞之非溶解性物質，再通以 CDI 模組移除地下水體中砷污染。研究將分析電容去離子系統模組處理實際地下水體之砷之吸附容量與去除效率與能源消耗。實驗結果與經驗可作為未來 CDI 技術於未來銜接實場規模之模場應用，提供有用的數據與資料。

實驗參數設定部分參考本研究團隊於 104 年接受環保署土汙基管會補助，執行「以電容去離子技術移除地下水中砷之研究」之研究成果，電壓將控制為 1.2 V ，而流量由蠕動幫浦控制在 $5 \text{ mL}/\text{min}$ ，一個完整的循環(one full cycle)為吸附時間 120 分鐘與脫附時間 60 分鐘，亦即施加電場與移除電場(電壓控制為 0 V)各 120 分鐘。在電吸附反應槽外，使用電導度計與 pH 酸鹼度計來監測整個系統的離子移除效率與系統狀態(採樣分析)，評估在電場施加下，活性炭電極之電吸附離子能力。

此外，一般水體中含有氯鹽與氟鹽等鹽類、鹼金屬(Na^+ , K^+)與鹼土金屬離子 (Ca^{2+} , Mg^{2+})、鐵、錳與重金屬(Cd^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} and Zn^{2+})等基質，因帶有電荷故在電場作用下，會與砷產生競爭並吸附於電極之上，而影響砷之去除效率。因此，本研究計畫將探討含砷地下水體中之基質，對



CDI 技術移除水中砷汙染之干擾，分析基質對砷去除效率的影響，以作為將來 CDI 技術實際應用時，相關水質參數或選擇前處理設備之參考依據。

(1) 去除效率分析

去除效率(removal efficiency, R)可評估在 CDI 單元中離子被移除之效能，由式(4-1)表示：

$$R = \frac{\int (C_0 - C_e) \times \varphi dt}{C_0 \times V} \times 100\% \quad \text{式(4-1)}$$

式中

C_0 ：初始系統濃度 (mg/L)

C_e ：吸附平衡濃度 (mg/L)

V ：總流入體積 (mL)

φ ：流速 (mL/min)

(2) 吸附容量分析

本計畫之電吸附容量(electrosorption capacity, q)用於評估每單位的活性碳材在吸附達飽和後，所能吸附的單位離子量，其計算公式如式(4-2)所示：

$$q = \frac{\int (C_0 - C_e) \times \varphi dt}{m} \quad \text{式(4-2)}$$

式中

C_0 ：初始系統總砷濃度 (mg/L)

C_e ：吸附平衡總砷濃度 (mg/L)

φ ：流速 (mL/min)



m ：試驗電極質量 (g)

(3) 能源消耗分析

為了瞭解 CDI 模組之耗能狀況，處理單位體積含砷污染水樣以所施加之電場及電流變化所耗損的能量來探討其能源消耗(energy consumption, E)的多寡，評估系統在本研究所需能源消耗(kWh/L)其單位也可由(kWh/m³)表示之。參考公式(4-3)：

$$E = \frac{v_s \int i dt}{V} t \quad \text{式(4-3)}$$

式中

E ：系統所需之能量消耗(kWh/L)

i ：系統中之電流(A)

V ：水樣之體積(L)

t ：運作時間(s)

v_s ：施予之電壓 (V)

(4) 活性碳電極穩定性實驗

為評估活性碳電極應用於去除地下水中砷的脫附能力，實驗中將藉由外加電場的控制，進行連續充電吸附與放電脫附，來評估活性碳電極的脫附能力與電極再生能力，並藉由連續充/放電程序，測試活性碳電極是否仍具有良好的重覆穩定性。

(5) 選擇性分析

CDI 模組整合系統對砷分子之選擇性移除效果，以及活性碳電極經表面修飾後期對砷分子選擇性之改善程度，可以相對選擇性係數(Relative selectivity coefficient, RSC)表示如下。



$$RSC = \frac{q_A / C_A}{q_B / C_B} \quad \text{式(4-4)}$$

- q_A ：吸附至孔洞中的 A 離子量
- q_B ：吸附至孔洞中的 B 離子量
- C_A ：溶液中 A 離子原始濃度
- C_B ：溶液中 B 離子原始濃度

表 4-2 實驗室規模模場試驗各項評估指標之意義與價值

	指標意義	計算公式	參考價值
吸附 容量	單位克重活性碳 材所能吸附之砷 分子重量	$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$	評估電極材料的 除砷能力
去除 效率	砷分子被 移除之成效	$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$	
能源 消耗	移除單位砷分子 所需之能耗	$E = \frac{v_s \int idt}{V} t$	透析 CDI 技術 除砷之能耗，可 與傳統技術比較
穩定性實驗	電極材料的 電極再生能力	無	掌握電極材料的 耐用程度
選擇性 分析	活性碳電極對砷 分子的選擇性移 除能力	$RSC = \frac{q_A / C_A}{q_B / C_B}$	評估地下水中 背景基質對 CDI 技術移除砷分 子之干擾程度



4.2.4 活性碳電極表面修飾

本研究團隊具備豐富之電吸附電極製作經驗，對於電極材料、黏著劑之選擇、添加比例之選擇與製作方式有深入之研究。目前本實驗室已能經濟有效率的產出低成本、高比表面積、良好機械強度的活性碳電極，可作為電容去離子實驗之電極使用。然而，為使 CDI 技術於處理含砷地下水時能有更佳之砷去除效率，本研究採用電極表面修飾技術，將離子交換樹脂披覆於活性碳電極，以增加電容去離子系統模組對砷之去除效率。本研究採用陰離子交換樹脂製備非均質的離子交換膜，其基本特性如表 4-3 所示，為在活性碳表面塗布一層性質穩定之離子交換膜，將離子交換樹脂乾燥後，研磨過篩，加入 PVdF 作為黏著劑，均勻混和於 DMAc 溶劑中，再以磁石攪拌 24 小時，即可得到濃稠的離子交換樹脂漿，藉由塗布機控制每片碳電極上的離子交換樹脂膜厚度，最後置入烘箱內，以 40 °C 溫度烘乾至完全乾燥，使溶劑揮發完全，放入去離子水中保存，塗布程序如圖 4-4。

表 4-3 樹脂特性

Ion exchange resin	Anion
Polymer Structure	Macroporous polystyrene crosslinked with divinylbenzene
Appearance	Spherical beads
Functional Group	Type I Quaternary Ammonium
Ionic Form as Shipped	Cl ⁻
Capacity (min.)	1.15 eq/l (25.1 Kgr/ft ³)
Moisture Retention	57-63 % (Cl ⁻ form)
Particle Size Range	300 – 1200 μm
<300 μm (max.)	1 %
Uniformity Coefficient	1.7
Reversible Swelling	20 %
Specific Gravity	1.08
Shipping Weight (approx.)	670-700 g/l
Temp Limit, Cl ⁻ Form	100°C (212°F)
Temp Limit, OH ⁻ Form	65°C (150°F)

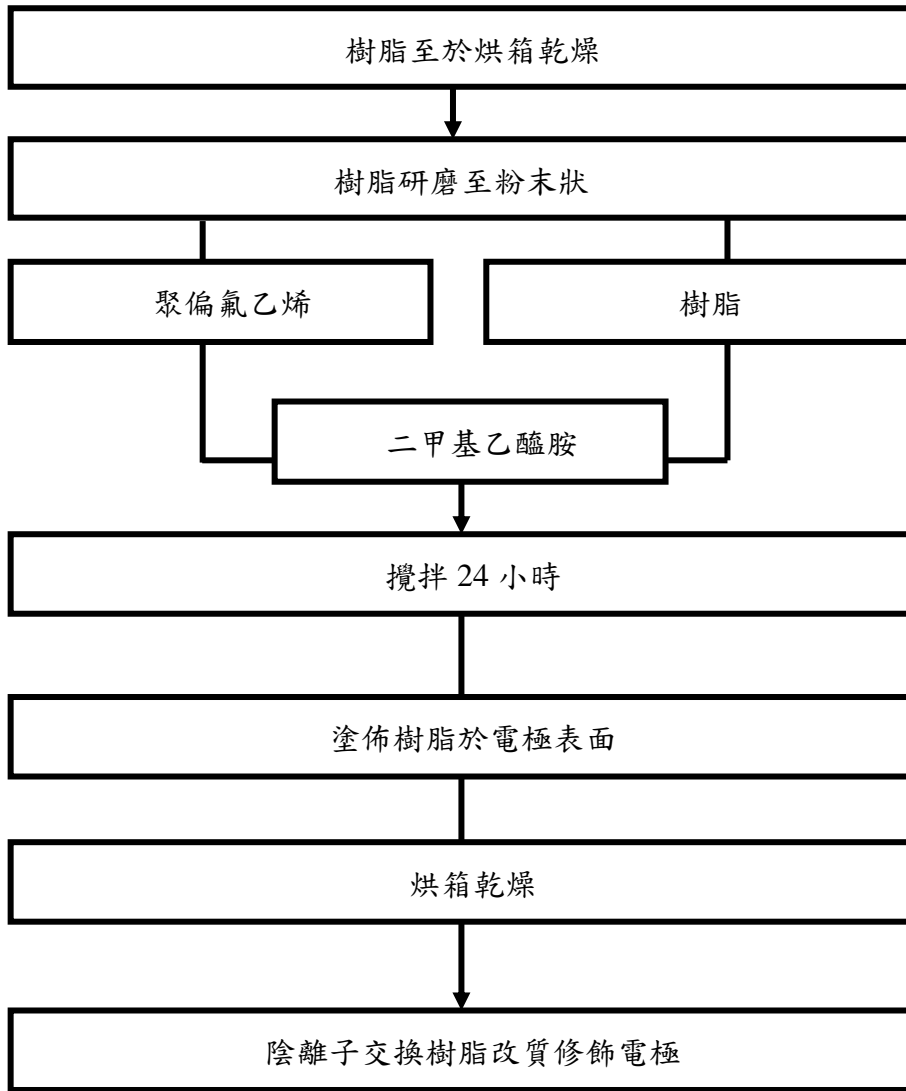


圖 4-4 陰離子交換樹脂的塗布方法與程序



4.2.5 修飾電極之電化學特性分析

為了瞭解活性碳材在電解質溶液中的電化學特性表現，可經由電化學分析儀(CHI)，連接三極式之電化學反應槽，使用鈦絲連接工作電極(working electrode)、對相電極(counter electrode)，參考電極(reference electrode)為銀 - 氯化銀電極(Silver-Silver chloride electrode, Ag/AgCl)，如圖 4-5，進行循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)與定電流充放電(Galvanostatic charge-discharge)，以描述在活性碳表面塗布陰陽離子交換樹脂膜的電化學特性變化。

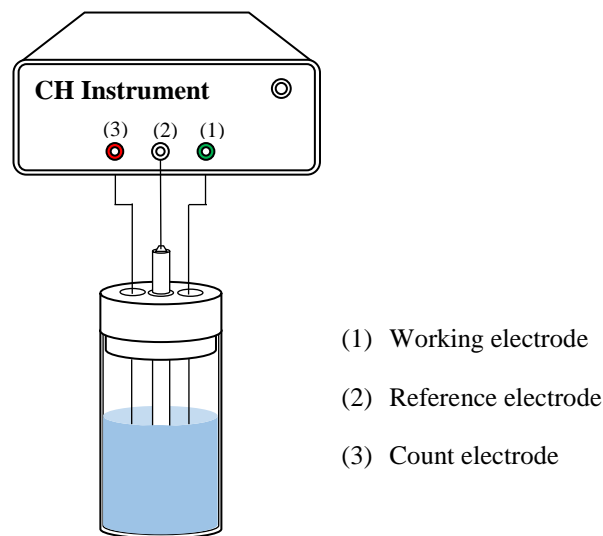


圖 4-5 電化學分析反應槽三級式反應槽

(1) 循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV)

利用改變電位偵測電化學的反應之電流，施加一循環電位於工作電極上，並以固定的掃描速率，觀察電極表面的電化學反應，可分為三級式與二級式的分析裝置，本實驗採用三級式的化學反應槽，其中參考電極為銀 - 氯化銀電極(Silver-Silver chloride electrode, Ag/AgCl)，工作電極為欲偵測之電極，以 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的鈦片作為電流收集器(current collector)，對象電極使用多孔的活性碳材當作接收離子的載體；並置入電解質溶液(NaCl)中，進行不同掃描速度的分析，可得到不同電壓對於電流的變化的封閉迴圈圖形，在理想的電雙層電容裝置中，離子在孔道間傳輸不受限於溶液、電壓、材料結構特性所影響，循環伏安圖形呈現矩形，其結果是意圖如圖 4-6 所示。因

此，實驗設計將以不同的掃描速率，5 mV/s、10 mV/s、20 mV/s、100 mV/s、200 mV/s，在特定電位視窗內((+0.6V~ -0.4V))進行分析，最後利用公式換算材料的電容值(F/g)，如 式 4-6 所示。

$$C = \frac{\Delta I}{2 m V_1} \quad (\text{式 4-5})$$

I: 電流(A)

m: 電極重量(g-carbon)

V₁: 掃描速率(mV/s)

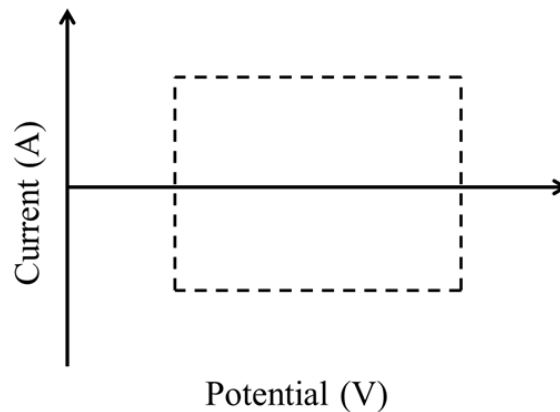


圖 4-6 循環伏安圖

(2) 定電流充放電實驗 (Galvanostatic charge-discharge, GC)

定電流充放電實驗可評估電極材料的連續充放電的穩定性分析，同時說明材料的在操作過程中電吸附的可逆行為。實驗以三級式電化學槽進行分析，施加定電流方式，觀察隨時間電壓的變化；理想的電容裝置中，當一對電極上受到直流電壓差的驅動，產生電壓變化(potential difference, E_A)，同時電極表面產極化現象，在溶液電阻(electrolyte resistance, R_s)等於零的時候，兩電極間的電壓變化平穩；然而，在實驗分析中，受到顯著電解質溶液電阻的影響，當電流通過溶液電阻生成電壓突降(potential drop)，稱為 IR drop，兩電極間形成一個線性的電壓梯度(potential gradient)，因此，IR drop 的大小受限於施加的電流密度(current density, I)和電解質溶液的濃度有關。實驗將改變電流密度 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 A/g 設定，分析活性碳電極連續充放電之效果。



4.3.研究設備與貴重儀器

本研究計畫預期會使用之研究設備與貴重儀器如下所示：

- (1) 電吸附單元反應槽：本實驗室設備。電容去離子電吸附反應槽為採本實驗室自行設計之系統。
- (2) 碳電極板：碳電極板為以鈦板做為碳材承載基板，再以本研究室自行研發之活性碳電極做為電容去離子系統之多孔洞電極材料。此一電極具有高比表面積、良好之導電性、及不受水體 pH 值影響等特性。
- (3) 電源供應器：本實驗室設備。手調式電源供應器，最大操作電流為 3 安培。
- (4) 恆電位控制儀：型號 CHI 627D 恆電位儀，本實驗室設備。為試驗前其各項基本參數試驗所使用之。
- (5) 蠕動幫浦：型號 Tokyo Rikakikai MP-1000，本實驗室設備。試驗操作流量控制約為 10 mL/min，為初步試驗系統使用。
- (6) 感應耦合電漿原子發射光譜儀：廠牌 Agilent Technology；型號 700 Series，為台大環工所之設備。用於分析水樣中之陽離子。
- (7) 離子層析儀：廠牌 Metrohm；型號 790 Personal IC，為台大環工所之設備。用於分析水樣中之陰離子。
- (8) 微過濾設備：本實驗室設備。主要過濾地下水中非溶解性基質，以避免 CDI 系統模組之阻塞。



4.4.工作進度甘特圖

年月		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
工作項目														
文獻蒐集		■	■											
含砷地下水體背景基質之成分分析		■	■	■	■									
電容去離子系統模組之整合設置			■	■	■	■								
實驗室規模模場試驗				■	■	■	■	■						
砷去除效率評估							■	■	■	■				
活性碳電極表面修飾								■	■	■	■			
成本效益評估										■	■	■		
國際期刊論文投稿與成果報告撰寫											■	■	■	
工作進度估計百分比(累積數)		5%	10%	20%	30%	45%	55%	60%	70%	80%	90%	95%	100%	
預定查核點	期中	1.含砷地下水體之背景基質成分分析 2.建購電容去離子系統整合模組(MF-CDI) 3.實驗室規模模場試驗												
	期末	1.活性碳電極表面修飾 2.成本效益評估												
<p>說明：</p> <p>1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。</p> <p>2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1)工作天數，(2)經費之分配，(3)工作量之比重，(4)擬達成目標之具體數字。</p> <p>3、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。</p> <p>4、多年期計畫應分年說明各年度工作項目及期程規劃。</p>														



五、結果與討論

5.1. 地下水體背景基質之成分分析

本計畫為評估含砷地下水中所含之溶解性基質（鹼(土)金屬族、重金屬、鐵錳離子與鹽類）對電容去離子技術(Capacitive deionization, CDI)除砷效能之影響，故進行地下水採樣與水質分析。參考 2013 年高等人於「農地砷、汞汙染調查及管理策略研析計畫」之監測井水質分析結果[3]，選擇嘉義縣溪口鄉之「區域性地下水水質監測井(井號 Q00286)」，根據「監測井地下水採樣方法(NIEA W103.54B)」，以長 36 吋，直徑 1.6 吋之貝勒管進行地下水採樣工作，採樣深度為 50 公尺，採回水樣之水質分析結果如表 5-1 所示。

地下水水質分析結果顯示導電度為 684 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、總溶解固體(Total dissolved solid, TDS)為 342 mg/L，而 pH 為 8.7 偏鹼。地下水中總砷濃度為 0.13 mg/L，超出飲用水水源標準及農業灌溉用水水源標準(0.05 mg/L)，對人類飲用水安全及環境存在風險。除砷的存在外，此地下水體中尚包含許多其他溶解性離子，含量最高之陽離子為鈉離子(82.01 mg/L)，其餘陽離子依量從多到少則分別為鈣(8.50 mg/L)、鉀離子(7.46 mg/L)與鎂(7.32 mg/L)，其中並無鐵與其它重金屬之檢出，雖有檢出錳離子(0.03 mg/L)，但相對於其它陽離子濃度甚低。另外，主要之陰離子則為硝酸根離子(35.01 mg/L)與硫酸根離子(7.28 mg/L)。

由此節之分析結果可知，受砷汙染之地下水含有多種帶電荷的鹼(土)金屬族與鹽類，與少量的錳離子，重金屬部分則皆為未檢出。因背景溶解性帶電荷離子的濃度明顯大於砷離子濃度，在 CDI 模組中，可能會與砷競爭而對電吸附機制移除砷造成干擾。



表 5-1 地下水水質分析

項目	單位	地下水水樣
EC	μS/cm	684
TDS	mg/L	342
pH	-	8.7
As*	mg/L	0.13
Mn ²⁺	mg/L	0.03
Fe ²⁺	mg/L	N.D.
Na ⁺	mg/L	82.01
Ca ²⁺	mg/L	8.50
Mg ²⁺	mg/L	7.32
K ⁺	mg/L	7.46
Cr ²⁺	mg/L	N.D.
Cu ²⁺	mg/L	N.D.
Ni ³⁺	mg/L	N.D.
Zn ²⁺	mg/L	N.D.
Cl ⁻	mg/L	6.42
PO ₄ ³⁻	mg/L	N.D.
SO ₄ ²⁻	mg/L	7.28
NO ₃ ⁻	mg/L	35.01
F ⁻	mg/L	1.20

註：「-」代表無數據；「As*」代表總砷；「N.D.」代表未檢出。

5.2. 電容去離子系統模組之整合設置

本計畫結合電容去離子 (capacitive deionization, CDI) 技術與微過濾 (microfiltration, MF) 技術，建立電容去離子系統模組 (MF-CDI)，示意圖如下圖 5-1 所示。由前節水質分析結果可知，受砷污染之地下水體，除含有錳、鈣、氯等溶解性離子，然而，在此之外，地下水自地底抽取至地表時，亦伴隨懸浮固體、微生物、有機巨分子等非溶解性物質，考量將 CDI 技術進行實場應用時，CDI 模組之多孔活性碳電極之孔洞可能遭受此類物質之堵塞或在碳極表面形成積垢，而影響 CDI 技術除砷之成效，故先以 MF 模組作為前處理，先將懸浮固體、微生物、有機巨分子等非溶解性物質自地下水體去除後，再以 CDI 模組去除地下水體中之砷污染。實際架設之實驗設備如圖 5-2 所示。

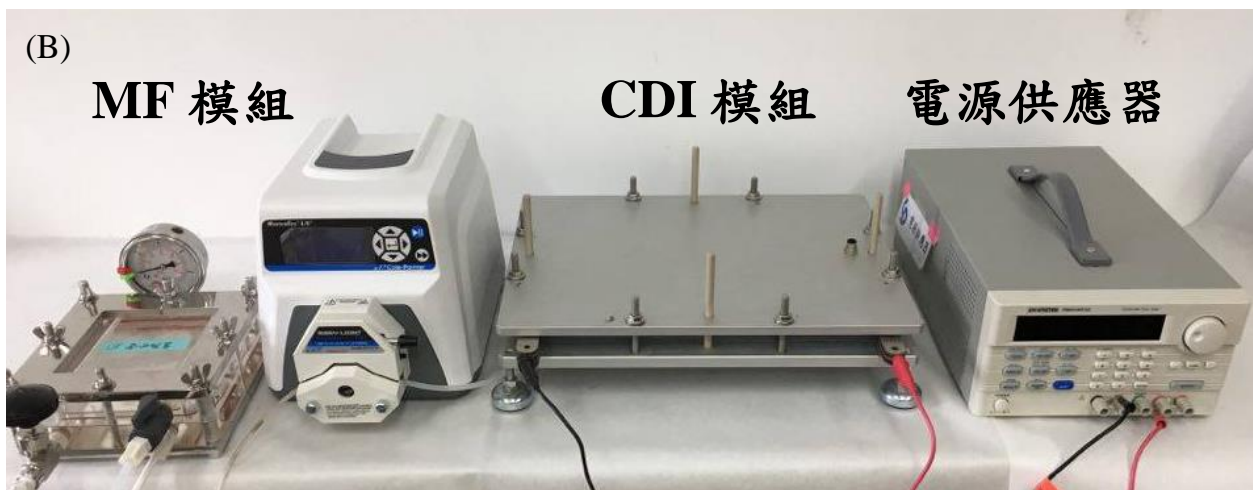
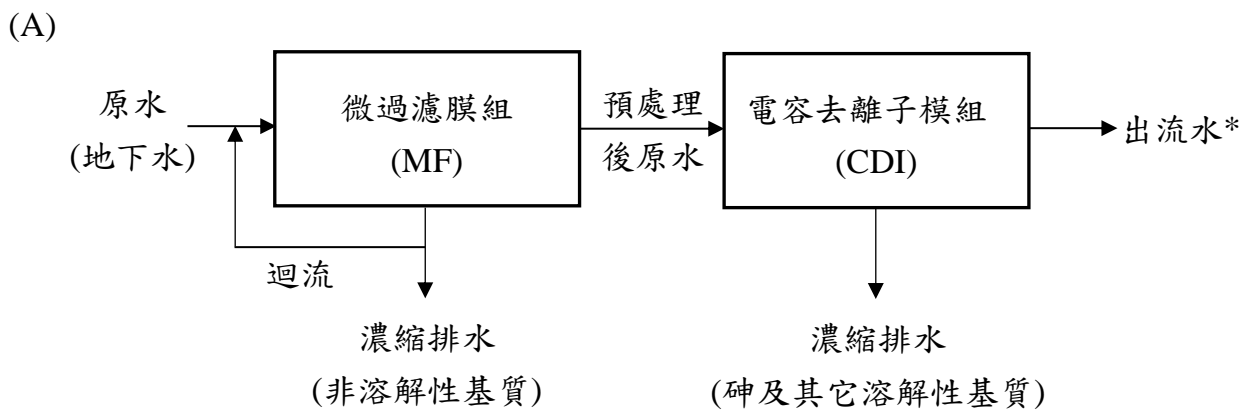


圖 5-1 MF-CDI 系統模組(A)操作示意圖與(B)實際架設情形。

註：「出流水*」符合飲用水水源標準及農業灌溉用水水源標準(0.05 mg/L)



5.3. 模組試驗

本計畫使用 MF-CDI 系統模組採連續流(single-pass)方式進行模組試驗，先以 MF 模組將懸浮固體、微生物、有機巨分子等非溶解性物質自地下水體去除後，再以 CDI 模組去除地下水體中之砷污染，並觀察在多種競爭離子存在下，此 MF-CDI 系統模組對水中砷之移除能力。MF 模組的過濾流速設定為 150 mL/min，採掃流過濾方式將地下水體進行過濾。經 MF 過濾後可移除水樣中的非溶解性物質，產出較為清澈之水體，本計畫接續以此水樣進行後續 CDI 實驗。

CDI 實驗方式是待 CDI 裝置的進流水與出流水之導電度達平衡後，開始施予 1.2 V 的外部電壓進行充電吸附，並監測紀錄導電度值、電流值與 pH 值變化。同時，本計畫亦取適當時間間格採樣進行水質分析，以 ICP 量測總砷濃度與陽離子濃度(鐵、錳、鈣、鎂離子等)，另使用 IC 量測陰離子濃度(氟、氯、磷酸根離子等)，探討地下水中其它溶解性帶電荷離子在經過 CDI 模組處理後之移除效率，並與砷之移除情形做一綜合討論。



5.3.1. CDI 模組對總砷的處理效果

使用 1.2V 為操作電壓之 CDI 實驗結果整理如圖 5-2 所示。原地下水水樣之 TDS 與總砷(以下簡稱砷)濃度為 342 mg/L 與 0.13 mg/L，在未施加電壓而待 CDI 模組之出流水導電度穩定後，採樣分析所得之出流水 TDS 與砷濃度略微下降，分別為 256 mg/L 與 0.09 mg/L。由本研究團隊 104 年執行「以電容去離子技術移除地下水中砷之研究」之成果可知，未施加電壓下，水樣通過 CDI 模組後觀察到的 TDS 與砷離子濃度降低量，係來自於多孔性活性碳電極本身所貢獻的吸附能力[61]。

開始施加電壓 1.2 V 後，砷與 TDS 濃度皆快速下降。在施加電壓進行充電吸附達 50 分鐘後，砷濃度可從 0.130 mg/L 降至 0.031 mg/L，最高可去除水體中 76% 的砷含量，出流水濃度低於 0.050 mg/L 而符合飲用水水源標準及農業灌溉用水水源標準(0.05 mg/L)。整體 CDI 除砷實驗之能耗則為 0.495 kWh/m³，故所需能源甚低。

此外，TDS 最高去除率為 67%，自 342 μ S/cm 降至 114 μ S/cm，代表應用 CDI 技術於處理含砷地下水，地下水中砷可被有效去除而符合法規標準外，亦可同時去除砷以外之溶解性離子，而增加處理過後水體之應用廣度。然而，背景存在之溶解性離子對電容去離子技術移除砷之電吸附競爭行為，會影響砷之去除效率而有研究改善之必要。

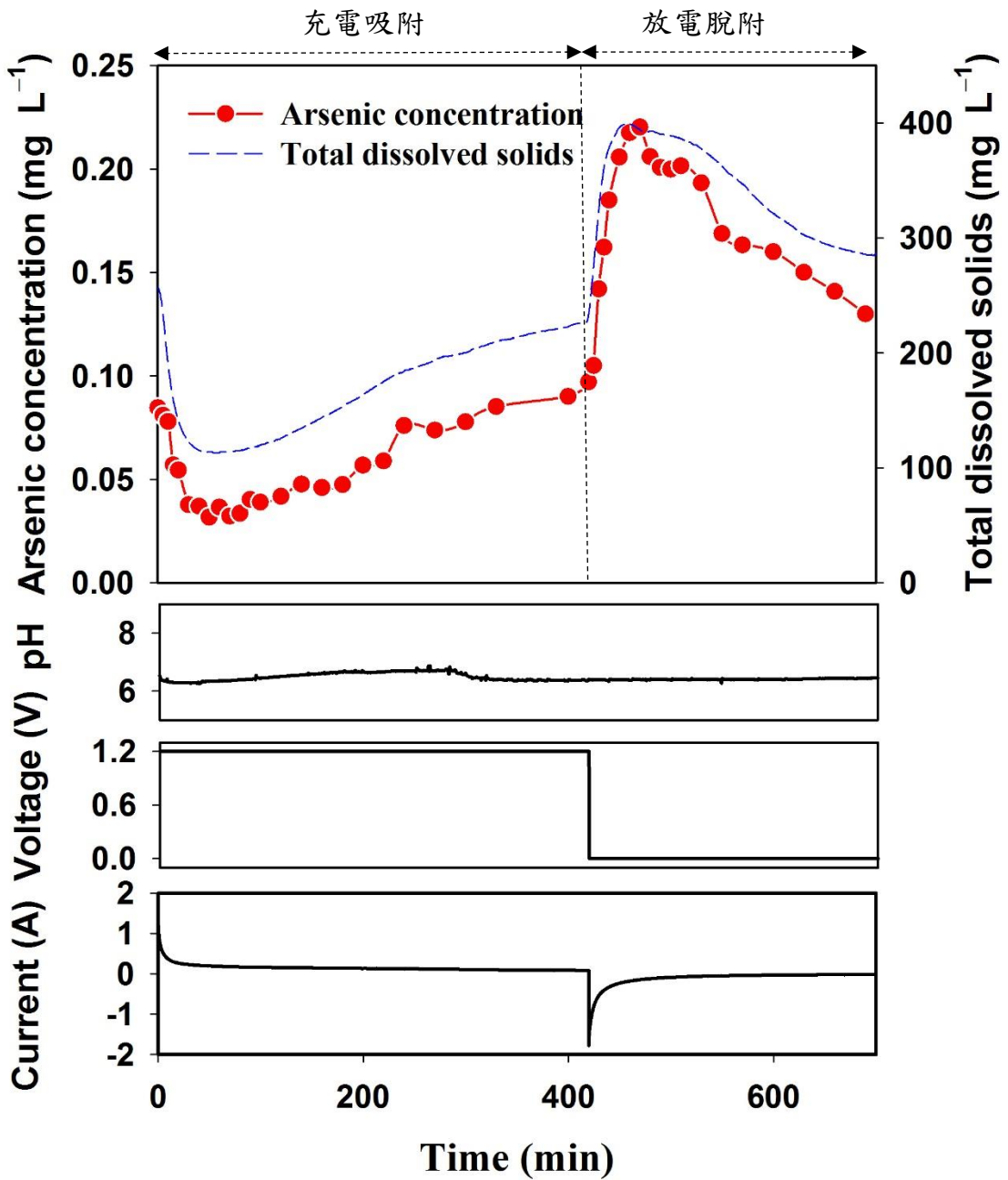


圖 5-2 CDI 除砷實驗之砷濃度、TDS、pH、電壓與電流變化



5.3.2. 背景陽離子之電吸附行為分析

CDI 實驗之陽離子濃度隨時間變化情形整理如圖 5-3 所示。結果顯示各種陽離子在施加電壓後，其濃度皆明顯下降，代表帶正電陽離子在電場作用力驅動下，自 CDI 模組流道傳輸至陰極活性碳電極孔洞內表面，形成電雙層而被儲存於孔洞之中。隨者孔洞表面位置逐漸被離子所佔據，電極因吸附能力下降，故出流水濃度開始緩慢回升。直至充電吸附第 420 分鐘，將電壓移除後電場消失，孔洞內因累積大量離子而濃度較 CDI 模組流道中高，此時離子以濃度梯度作為驅動力，自陰極活性碳電極孔洞內擴散至 CDI 模組流道，故可看到陽離子濃度迅速上升並高於進流水濃度，直至孔洞內與流道中離子濃度差異逐漸縮小，陽離子濃度才逐漸下降。

由陽離子濃度變化趨勢可看出一價陽離子被電吸附後，會再與二價陽離子產生置換作用，使得二價陽離子的濃度可持續下降。以出流水濃度(C)與進流水濃度(C_0)之比值(C/C_0)作圖如圖 5-4(A)所示，可觀察到一價陽離子(Na^+ 與 K^+)於充電吸附 25 分鐘後即達到最低出流水濃度，之後濃度隨即緩慢回升。二價陽離子(Ca^{2+} 與 Mg^{2+})則在 25 分鐘後仍保持一定的去除效果，於充電吸附 80 分鐘後才達最低出流水濃度。此現象是電極吸附容量於充電吸附 25 分鐘後，對水體中各類陽離子的吸附能力已逐漸下降，加上鈣、鎂與鉀離子對已經被吸附的鈉離子產生置換作用[26]，而使得鈉離子濃度開始回升。再者，因鉀離子和鈉離子相比有較小的水合半徑而有較好的可孔洞接受性(pore accessibility)，而鈣、鎂離子有較高的價數而在電場作用下有較強的驅動力，因此在電吸附程序後期，部分仍未被一價陽離子所佔據的電吸附位置，對鈣、鎂與鉀離子仍保有一定的去除效果。以充電時間之總吸附離子量與進流總離子量計算陽離子去除率，如圖 5-4(B)所示，可知二價陽離子之去除率明顯大於一價陽離子。

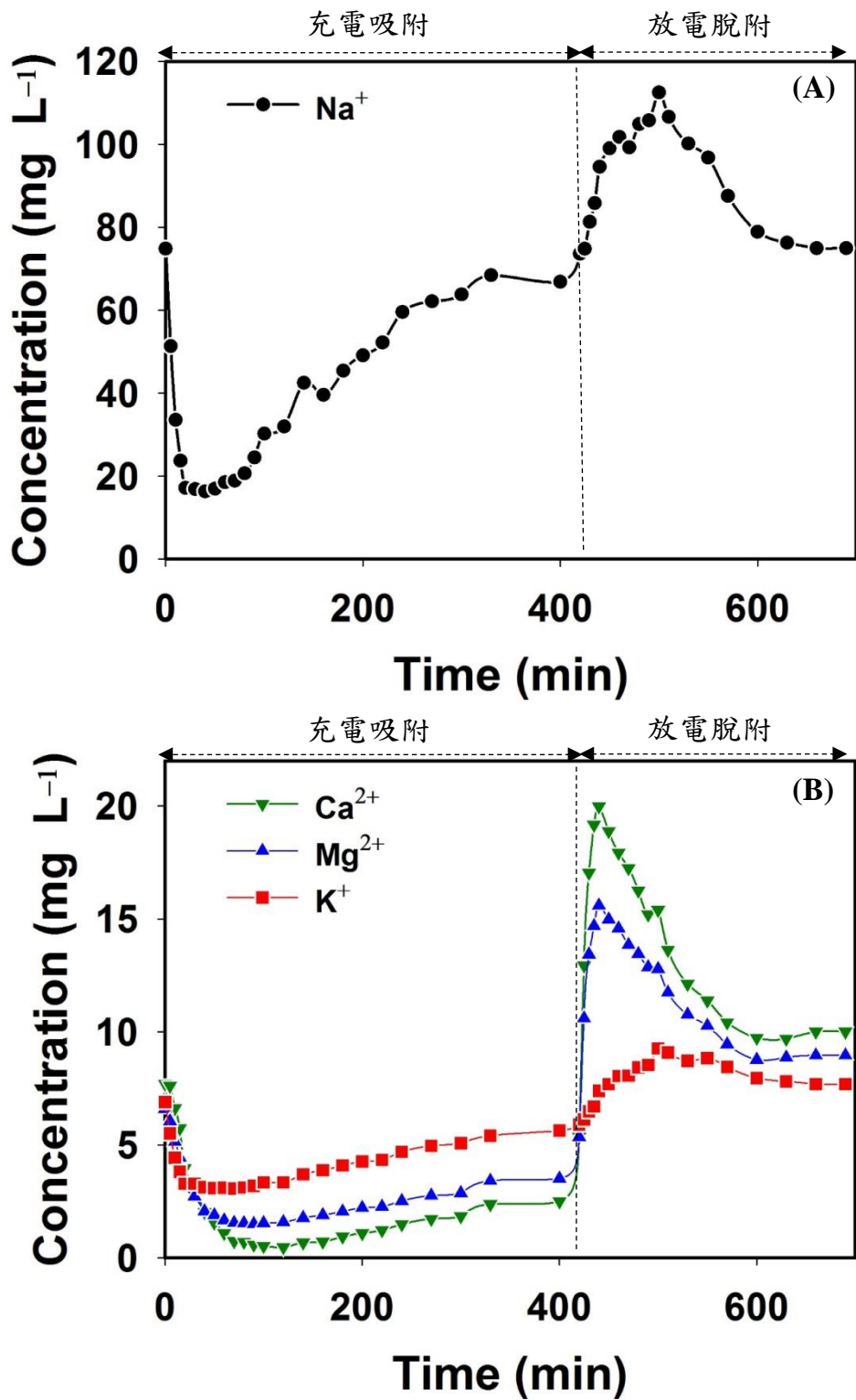


圖 5-3 CDI 除砷實驗之陽離子濃度變化(A)鈉離子；(B)鈣、鎂、鉀離子

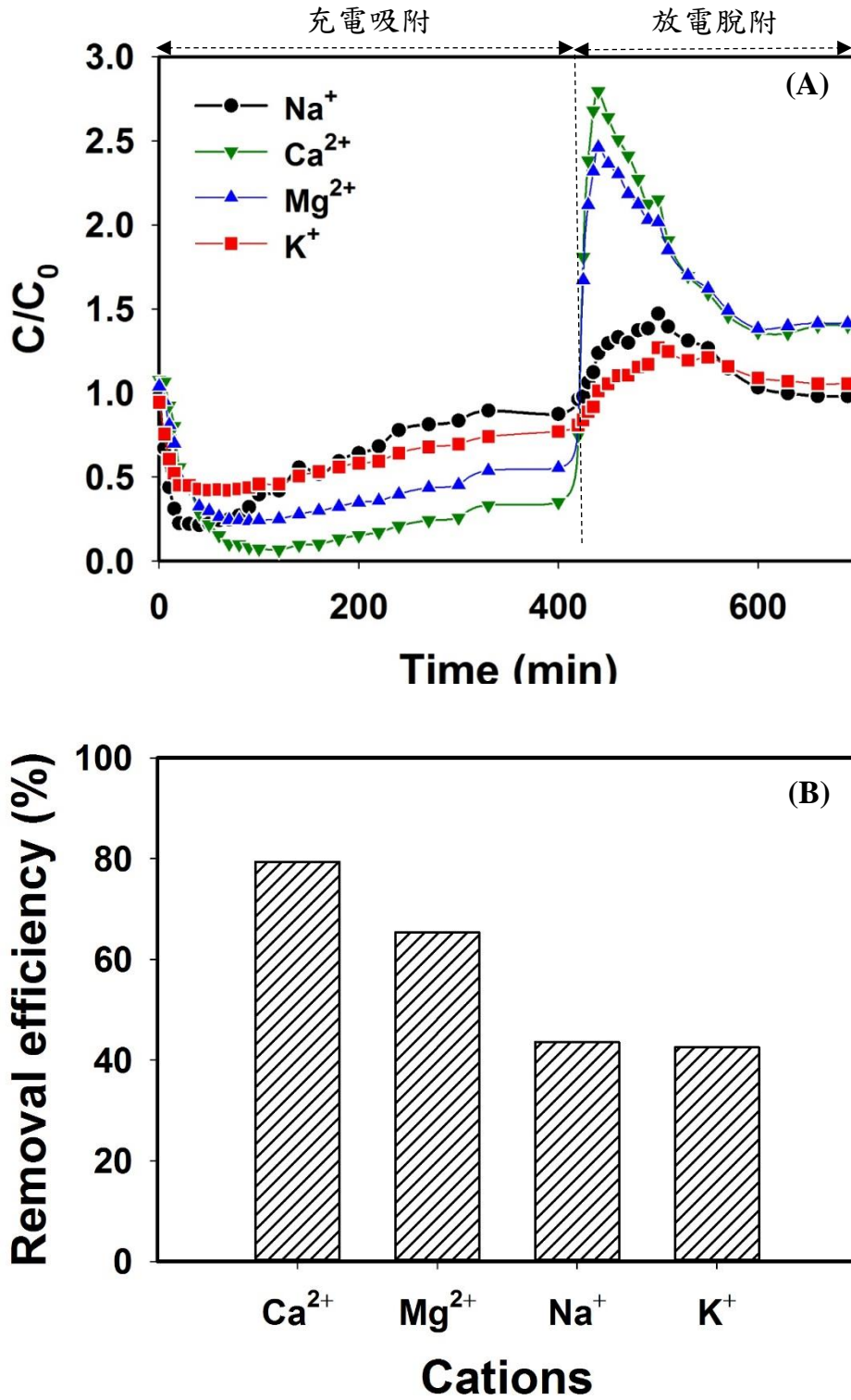


圖 5-4 CDI 除砷實驗之陽離子(A)濃度變化(C/C_0)；(B) 去除效率



陽離子吸附量大致上與陽離子濃度成正比。如表 5-2 所示，其中鈉離子因其濃度較高，因此在活性碳孔洞與流道間的鈉濃度梯度較高，其離子傳輸驅動力較大，故其比電吸附容量為 2.558 mg/g，明顯高於地下水中其它陽離子吸附量(0.227 mg/g 至 0.483 mg/g)。於選擇性討論部分，計算陽離子之相對選擇性係數(relative selective coefficient, RSE)，可知 CDI 模組對地下水中二價陽離子之選擇性移除能力較高。本計畫架設之 CDI 模組對陽離子之選擇性移除能力由大到小排列分別為鈣、鎂、鈉、鉀。

綜上所述，可知 CDI 模組於模組試驗之中，對陽離子之選擇性去除能力與去除量，皆係以二價陽離子優於一價陽離子，故可有效降低地下水中硬度值，即當地下水做為飲用水水源並使用 CDI 技術進行處理時，可增加飲用水之適飲性。由此可知 CDI 技術除應用於地下水整治作業上，除可有效去除砷污染外，可一併降低地下水之硬度，未來 CDI 技術亦有往硬水軟化處理方面進行應用之可能性。

表 5-2 陽離子之原水濃度、吸附量與相對選擇性係數等參數

	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺
原水濃度(mg/L)	82.01	8.50	7.46	7.32
電極比吸附容量(mg/g)	2.558	0.483	0.227	0.342
選擇性係數(RSC)	1.00	1.82	0.98	1.50



5.3.3. 背景陰離子之電吸附行為分析

本計畫將砷與陰離子一同進行比較，砷雖為帶正電陽離子，但在地下水體中砷主要係以帶負電的砷酸(五價砷)或亞砷酸(三價砷)的無機砷形態存在。因此，利用電容去離子模組去除地下水體中砷汙染，主要與砷競爭電吸附位置而影響其電吸附去除效果的主要係地下水體中的背景陰離子。當 pH 值小於 6.9 以下時，五價砷以 H_2AsO_4^- 為主要型態，較高 pH 值時，則是以 HAsO_4^{2-} 為主要型態，而 H_3AsO_4^0 與 AsO_4^{3-} 僅存在於極端的酸性環境或鹼性環境下。三價砷則是以亞砷酸的形式存在於水中，當 pH 值小於 9.2 時，三價砷係以不帶電的 H_3AsO_3^0 型態存在，較高 pH 值時，則是以 $\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}$ 為主要型態。綜上所述，可知砷雖屬於陽離子，但溶於水中係以砷酸及亞砷酸的型態存在而帶負電荷或不帶電。

CDI 實驗之陰離子濃度隨時間變化情形整理如圖 5-5 所示。結果顯示在施加電壓進行充電吸附後，各種陰離子濃度迅速下降後再緩慢上升。其中可發現氯離子在施加電壓達 40 分鐘後，其出流水濃度隨即開始回升，此乃大多碳電極孔洞內部表面之吸附位置已被氯離子佔據，使得電極吸附容量已接近飽和而明顯下降。然而，其它同時存在地下水體中的陰離子，其濃度回升之趨勢則較為平緩，此一現象有可能是磷酸根、硫酸根、硝酸根與氟離子等其它陰離子對於已經被吸附的氯離子產生置換作用，使得即使氯離子濃度因為電極吸附能力下降而開始回升，但多孔活性碳電極對氯離子以外的陰離子仍有一定程度的處理效果。於充電吸附 420 分鐘後，將電壓移除後電場消失，孔洞內因累積大量離子而濃度較 CDI 模組流道中高，此時離子以濃度梯度作為驅動力，自陽極活性碳電極孔洞內擴散至 CDI 模組流道，故可看到陰離子濃度迅速上升並高於進流水濃度，直至孔洞內與流道中離子濃度差異逐漸縮小，陰離子濃度才逐漸下降。另將出流水濃度(C)與進流水濃度(C_0)之比值(C/C_0)作圖如圖 5-6(A)所示，由其變化趨勢可看出硝酸根離子於充電吸附階段的去除效果，以及放電脫附階段的濃縮效果最佳。

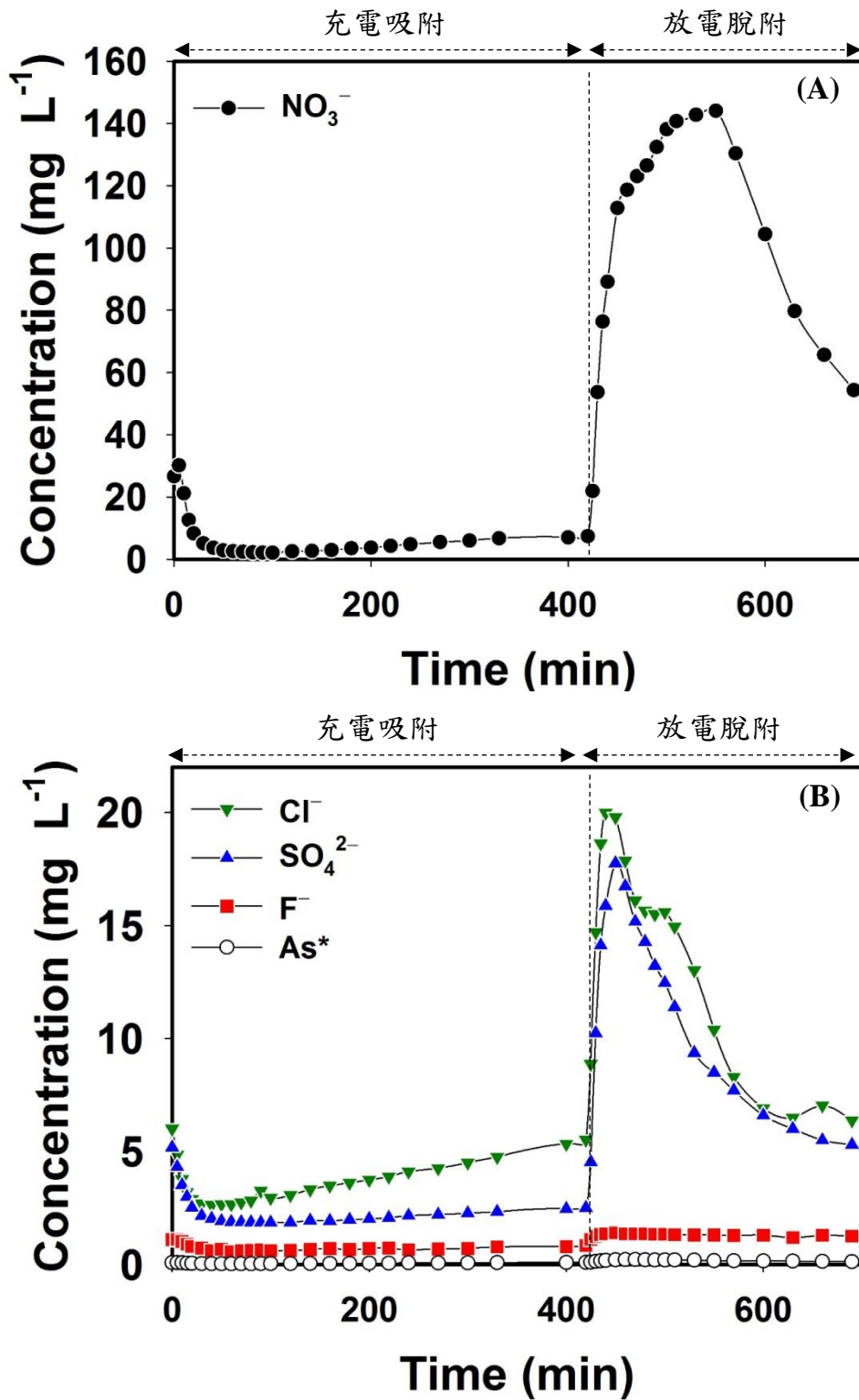


圖 5-5 CDI 除砷實驗之陰離子濃度變化(A)硝酸根離子；(B)其它陰離子「*As」代表總砷

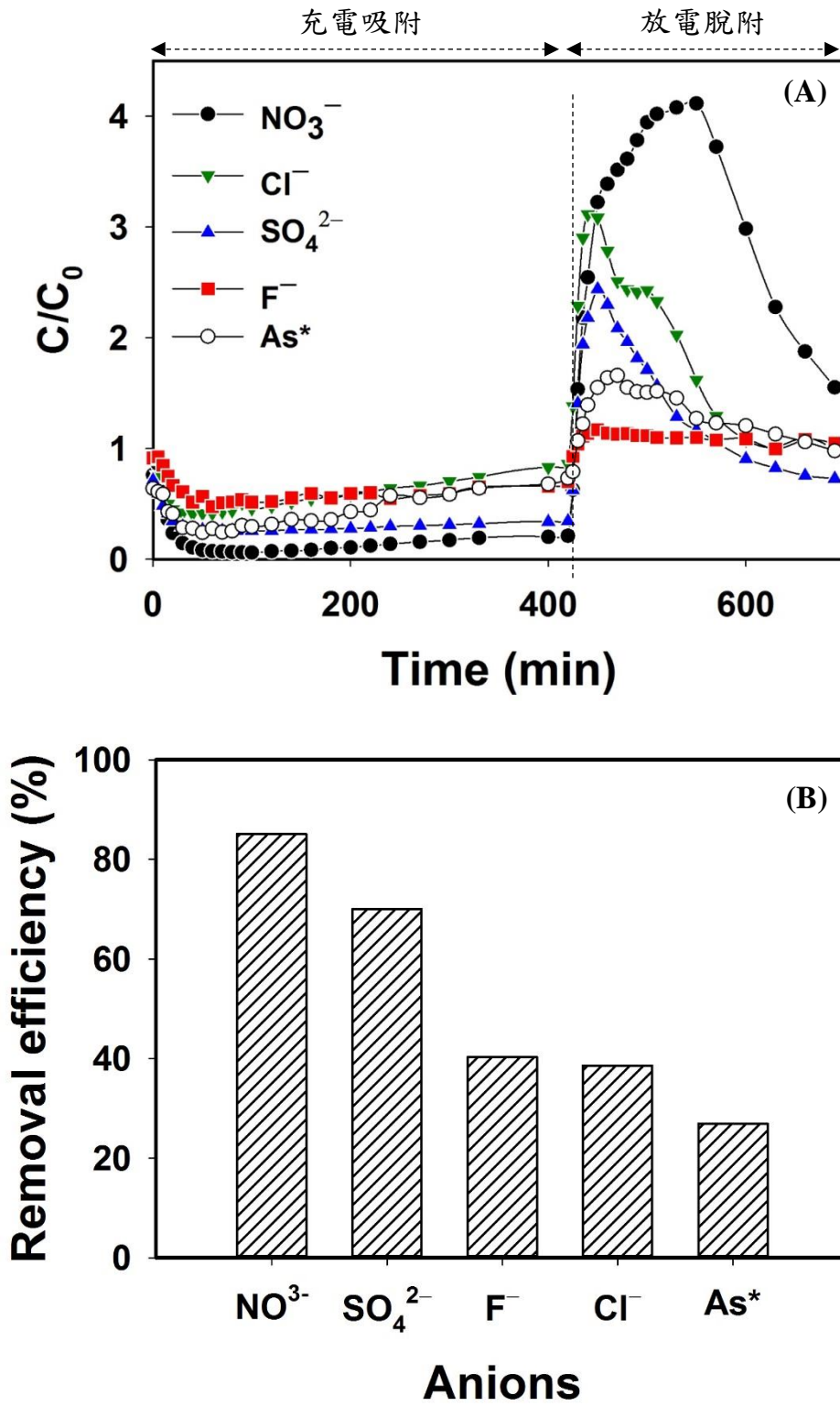


圖 5-6 CDI 除砷實驗之陰離子(A)濃度變化(C/C_0)；(B) 去除效率「*As」代表總砷



陰離子的選擇性分析部分，雖由 5.3.1 節可知砷其最佳去除率可達 76%，最低流出濃度為 0.03 mg/L，但計算其相對選擇性係數(RSE)如表 5-3 所示，可發現陰離子選擇性由高到低依序為硝酸根離子、硫酸根離子、氯離子、氟離子，最後則為砷。CDI 技術對砷之選擇性移除能力較低，原因之一是受到砷物種本身帶電特性的影響。由於在水溶液中的無機砷，帶負電荷的五價砷(H_2AsO_4^- 或 HAsO_4^{2-})可被陽極吸引而去除，但有一部分砷是以不帶電的三價砷存在，在電場作用中較難以電吸附機制被去除。再者，同樣是帶有負一價的硝酸根，其濃度(35.02 mg/L)遠大於地下水中砷的濃度(0.13 mg/L)，而硫酸根除了濃度較砷高，其負二價的帶電特性使其在電場作用下，其選擇性被移除能力大於砷。氯離子則因為其離子半徑較小，故在活性碳奈米孔洞中具有較好的傳輸能力(accessibility)。綜上所述，可知影響 CDI 技術對特定離子之選擇性移除能力的原因，主要來自於溶液中離子之水合半徑大小、帶電性與濃度，顯示以 CDI 技術處理含砷地下水，對於砷的移除能力仍有研究增加之必要性。

表 5-3 陰離子之原水濃度、吸附量與相對選擇性係數等參數

	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	F^-	As*
原水濃度(mg/L)	35.02	7.28	6.42	1.20	0.13
電極比吸附容量(mg/g)	1.888	0.323	0.157	0.031	0.002
相對選擇性係數(RSE)	2.20	1.81	1.00	1.04	0.70

註：「As*」代表總砷



5.4. 活性碳電極表面修飾

5.4.1. 表面特性分析

本研究之電極係以活性碳顆粒作為基材，並以 PVdF 作為黏著劑，DMAc 為溶劑製作而成。為了解電極表面顆粒間與黏著劑的接著狀態，首先利用掃描式顯微鏡之圖像觀察碳材表面結構。實驗結果如圖 5-7(a)所示，由掃描式電子顯微鏡的觀察結果可發現，因 PVdF 的良好穩定性使得活性碳顆粒間穩定的接合，成為活性碳電極(F400)。再者，圖 5-7(b)中藉由相同的黏著劑混和離子交換樹脂，將離子交換樹脂層均勻塗布於活性碳電極表面上。實驗結果中顯示，經過 24 小時的均勻攪拌後，陰離子交換樹脂呈現均勻分布的狀態並與絲狀物之 PVdF 黏著劑交聯在一起使得塗層可以穩定的披覆於活性碳表面，形成於活性碳電極上塗布陰離子交換樹脂的修飾電極(R-F400)，經由量測後可得知均勻塗布於活性碳電極表面之陰離子交換樹脂厚度為 87 微米。

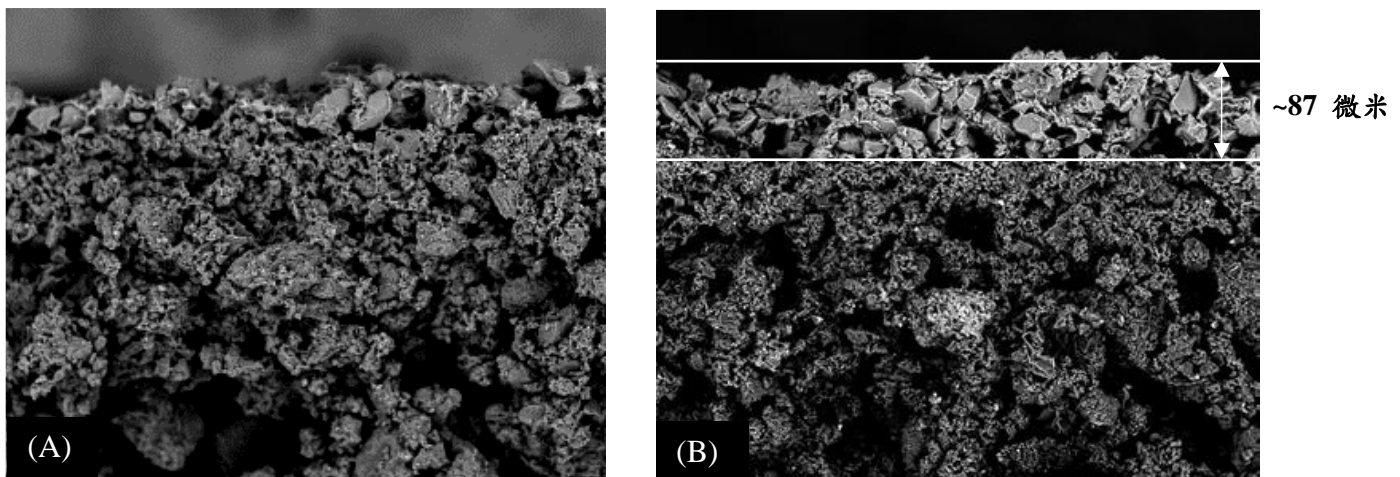


圖 5-7 掃描式電子顯微鏡對於(A)F400 (B)R-F400 電極之表面觀察

5.4.2. 親水性實驗測試

在電容去離子系統中增加電極表面的濕潤程度(親水性)，將能有效提升 CDI 的效能。為了瞭解在添加高分子黏著劑 PVdF 所製備的 F400 電極表面，與塗布陰離子交換樹脂層於活性炭電極表面之親水性質的變化，使用接觸角儀，並以定量水滴(drop)於材料表面，並測量水滴在接觸固體表面之角度，角度越小表示材料親水性越好。由表 5-4 圖 5-8 的實驗顯示，F400 電極接觸角度約為 138° ，再塗布完陰離子交換樹脂層後，明顯降低接觸角的角度約為 111.8° ，由結果可得知，離子交換樹脂具有良好親水性特性，藉此可提升電極表面的親水性，降低水滴與電極表面接觸角的角度。陰離子交換樹脂層的塗布將有助於在 CDI 程序中，增進水溶液在電極表面結構上接觸和滲入現象。

表 5-4 F400 與 R-F400 親水性角度實驗

電極	接觸角角度
F400	138.3 ± 2.64
R-F400	96.37 ± 4.54

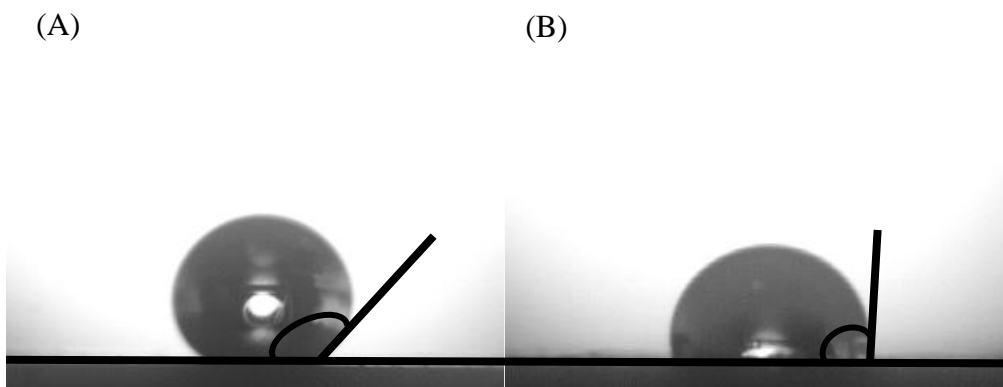


圖 5-8 (A)F400 與(B)R-F400 親水性實驗



5.4.3. 電容特性分析

(1) 循環伏安法

本研究中，使用循環伏安法實驗，在三極式電化學分析裝置中分析，得到電壓與電容值圖形，以描述在被批覆離子交換層前後活性碳孔洞內電吸附過程中之電容圖形變化。活性碳材批覆離子交換樹脂在 1 M 之 NaCl 電解質溶液中，以掃流速度 1 mV/s 所得循環伏安圖(圖 5-9)，在較低掃描速度下，離子能有足夠的時間在特定的施加電位內擴散入活性碳孔洞內，同時受到高濃度的電解質溶液影響，離子產生的濃度梯度(concentration gradient)，提供離子較大的離子驅動力(driving force)，使其循環伏安圖較接近矩形，趨近理想的電雙層電容器。在電位視窗(-0.4~0.6)範圍內，比電容值在電位反轉中快速地達到穩定值，表示離子能夠在活性碳孔洞表面的電雙層中(EDL)有效地產生電吸附與電脫附行為。

由圖 5-9(A)之循環伏安圖中可觀察到 F400 電極在 0.4 至 0.6 V 電位範圍內圖形產生偏折的趨勢，係因孔洞大小接近電雙層尺度，所產生之電雙層重疊效應，導致孔洞內表面積無法被有效的吸附離子，進一步計算其電容數值如表 5-5，顯示電容數值亦隨之下降。相反地，圖 5-9(B)R-F400 電極，因表面披覆樹脂提供離子進入孔洞的媒介，使得循環伏安圖較接近理想的矩形。而隨著掃描速度變化，影響偵測離子進出電極孔洞/溶液界面的電吸附表現，當給予的電壓變化速度較快，微孔洞無法有效被利用，因此在相同的電位視窗內，隨著掃描速度增加，電極比電容逐漸下降。表 5-5 中可得知在低掃描速度下 R-F400 與 F400 電極之電容值並無顯著差異，但在相對較快的掃描速度下，離子傳輸的能力受到塗布的離子交換層產生的阻力影響，使得溶液中離子需要較長的時間穿透進入電極表面，舉例而言在 10 mV/s 的掃描速率下，更能夠觀察到 R-F400 的電容值為 31.70 F/g 而 F400 之電容值為 38.92 F/g。

表 5-5 F400 與 R-F400 於 1 M NaCl 溶液中之電容數值

掃描速度(mV/s)	電容值(F/g)	
	F400	R-F400
1	56.62±1.51	57.00±2.25
2	53.12±0.68	52.12±1.60
5	47.35±2.52	41.42±3.08
10	38.92±3.48	31.70±1.59

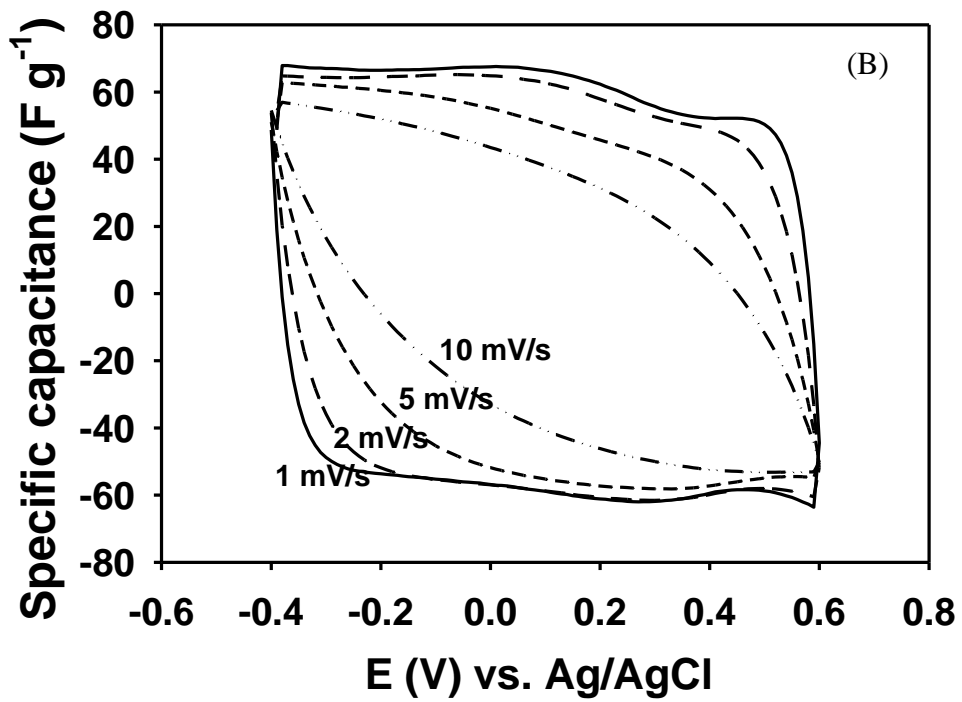
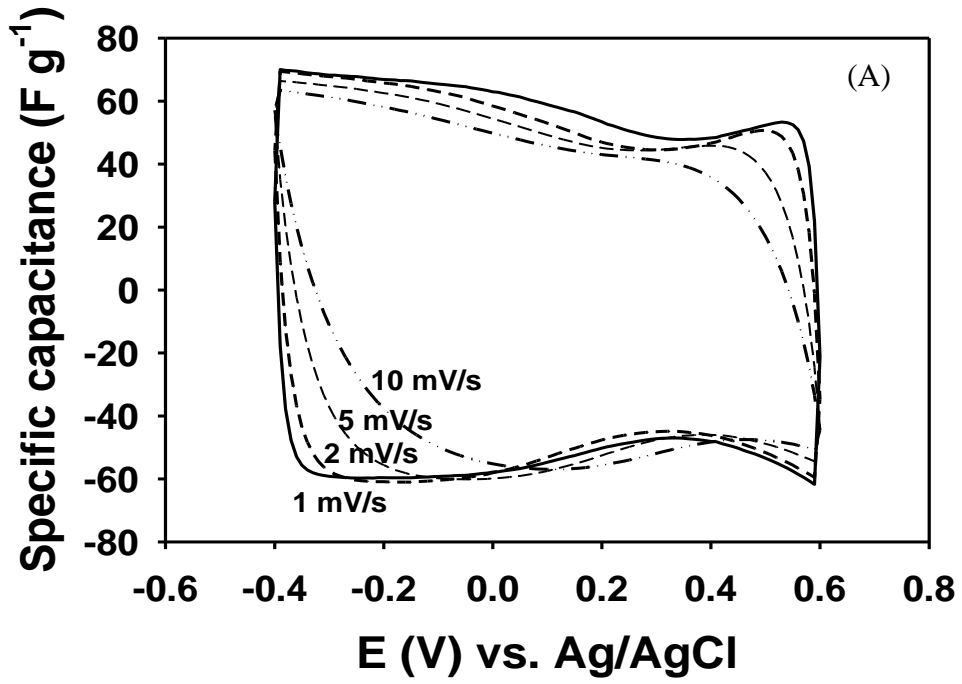


圖 5-9 (A)F400(B)R-F400 於 1 M NaCl 實驗之循環伏安圖



(2) 定電流充放電實驗

在電流密度為 0.1 A/g 進行 5 個循環之定電流密度連續充放電實驗，以 1 M NaCl 溶液作為電解質，因此隨時間施加定電流，系統電壓從 0.0 V 逐漸上升至 0.8 V 後，再進行放電程序而得到一充放電循環曲線。理想的充放電波形呈現一等腰三角形，然而在系統電流的轉換過程中，受到溶液電阻的影響，產生電壓的突降(IR drop)現象，可從圖 5-10 觀察到在充放電的起初，F400 與 R-F400 電極皆有電壓瞬間驟降現象，並可從單一循環的充放電時間推論出電極的電容效能，兩電極充放電時間分別為 848 sec(F400)及 839 sec(R-F400)，時間越長，儲存離子能力越好，需要較長時間儲存離子，反之亦然。接著給予電極不同的電流密度，分別為 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 A/g，並量測其 IR drop，如圖 5-11 所示，研究中可藉由 IR drop 初步推估受到非導電性的離子交換層影響，使電極界面間的溶液電阻產生變化更加明顯，IR drop 數值隨之提升，但為了進一步了解電極本身的阻抗大小，可藉由更穩定的電阻分析方式法進行測量。

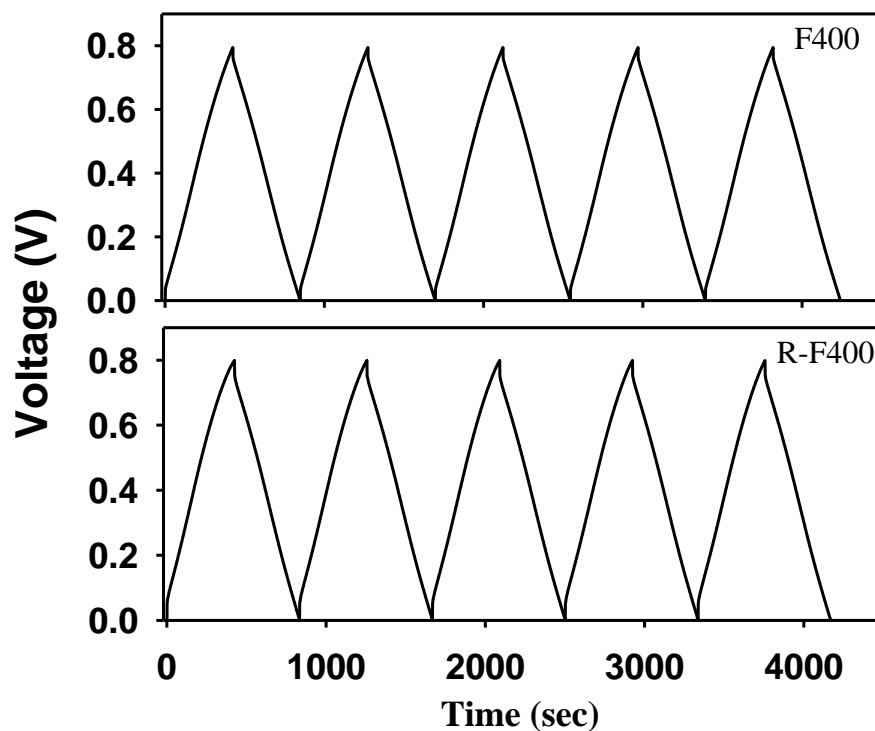


圖 5-10 F400 與 R-F400 之定電流充放電

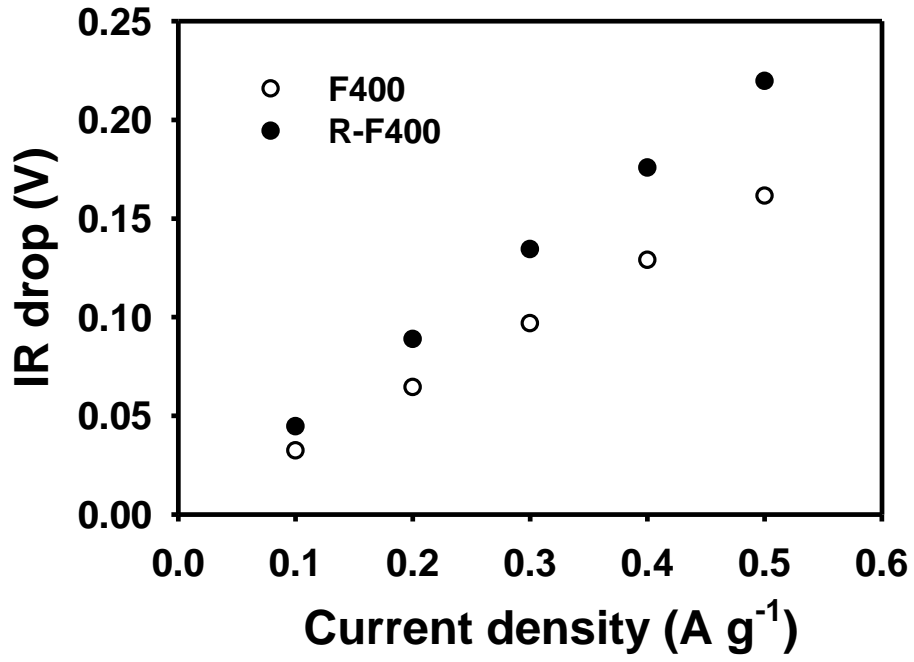


圖 5-11 F400 與 R-F400 之 IR drop 趨勢變化圖



5.4.4. 電容去離子實驗

本計畫分別使用商用活性碳電極(F400)，及商用活性碳電極塗布陰離子交換樹脂的修飾電極(R-F400)，使用操作電壓 1.2 V，對 0.2 mM NaCl 溶液進行充放電各 60 分鐘的電容去離子批次實驗，結果整理如圖 5-12 所示。

圖 5-12 指出塗布陰離子交換樹脂的 R-F400 電極，在充電程序開始後，溶液導電度迅速下降，其除鹽能力明顯優於未塗布陰離子交換樹脂的商用 F400 電極。

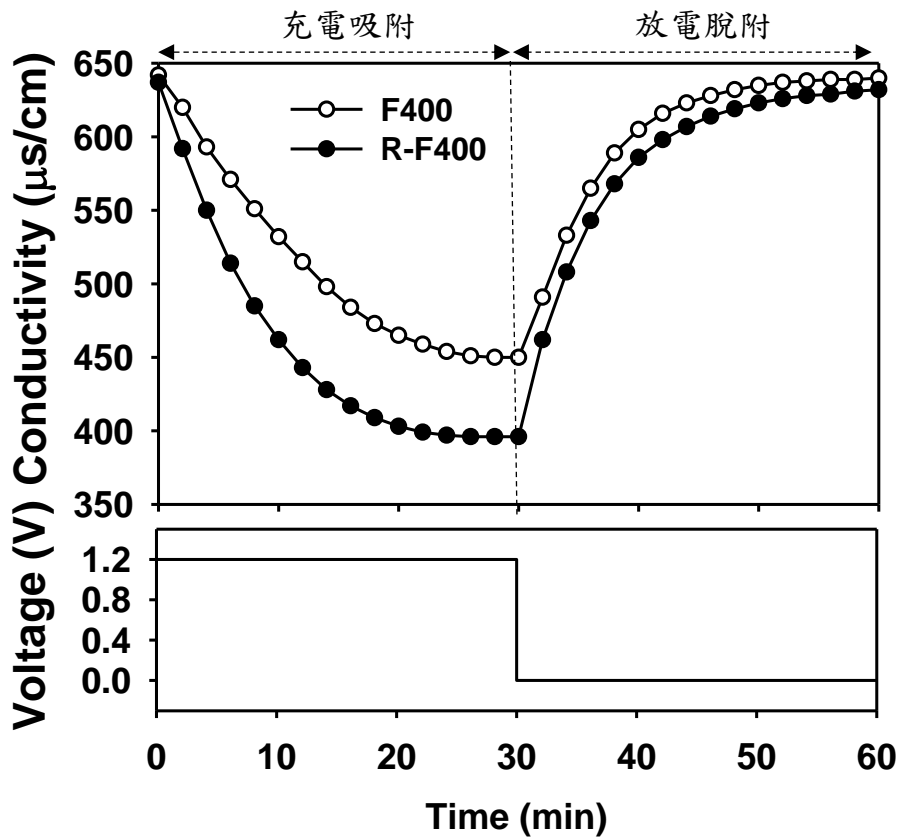


圖 5-12 電極改質前後進行電容去離子實驗的導電度變化情形

5.4.5. 重複穩定性實驗

圖 5-13 為連續批次式電吸附/脫附實驗，將披覆陰陽離子交換樹脂/碳電極於 5 mM 之 NaCl 環境下，施加 1.2 V 進行 30 分鐘的電吸附實驗，再以 0.0 V 進行 30 分鐘的脫附實驗，連續操作五次之結果。

在第一次電吸附循環實驗中，導電度可從 635 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 降至 378 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，且於約 30 分鐘處就可達到吸附平衡。經過多次電吸脫附之結果，當系統達到吸附平衡，溶液導電度呈穩定狀態一段時間後，即可進行脫附程序，整體而言，從第一次週期 6.13 mg/g 的吸附量效果至第五個週期之電吸附量 5.87 mg/g，可以觀察到在五次的電吸附脫附能有穩定的電吸附表現以及良好的電吸脫附，並保持穩定的去除效率，可知在塗布離子交換樹脂層後的活性碳電極應用於電容去離子裝置上並於電吸附(脫附)過程中具有可逆性之電極。

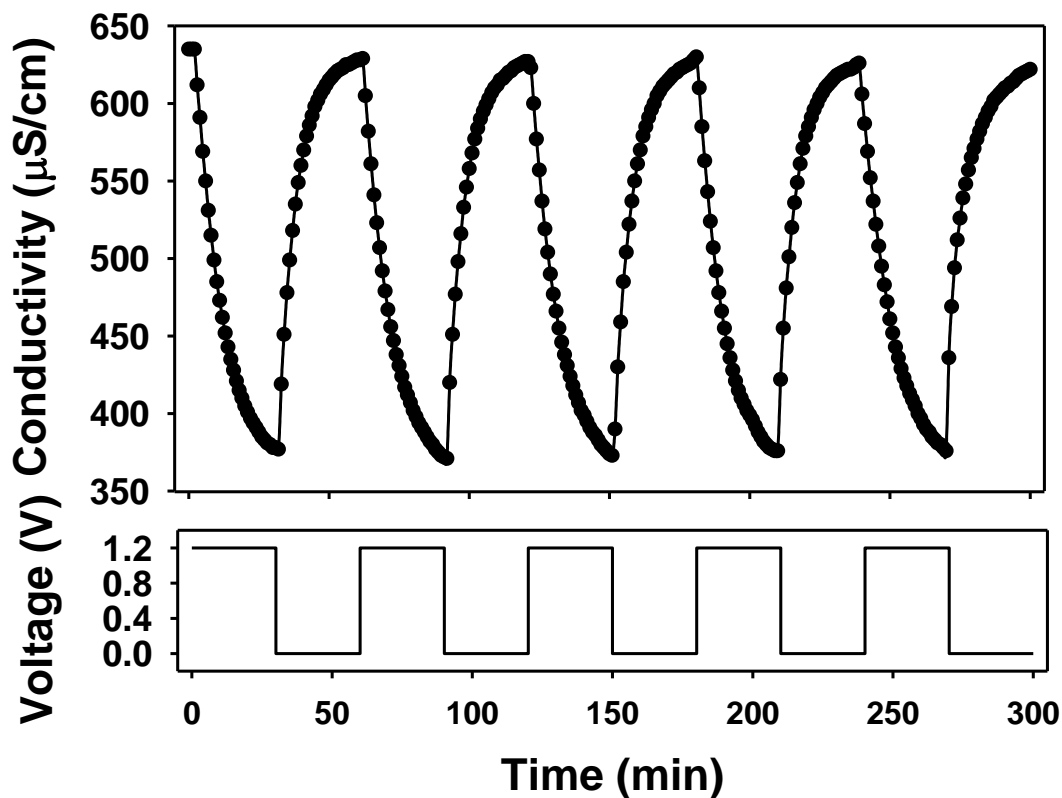


圖 5-13 R-F400 電極重複穩定性實驗



5.4.6. 陰離子交換樹脂改質修飾電極於電容去離子砷吸附實驗

由 5.4.6 節實驗中得知 R-F400 在使用氯化鈉溶液進行電容去離子的實驗中具有較好的吸脫附效果，因此在本節實驗中，使用 F400 與 R-F400 兩者電極，於氯化鈉中加入砷進行電容去離子實驗，進一步了解經過陰離子交換樹脂改質修飾之電極與未經改質修飾之電極對於砷的去除效果上的差異。實驗中，使用 3 mM 的氯化鈉溶液，並於其中加入 0.2 mg/L 的砷溶液，實驗進行時以 1.2 V 作為實驗操作電壓，並同時監測溶液中的導電度數值，再使用 ICP 對於水溶液中的砷進行分析，以了解使用 R-F400 作為電極應用於電容去離子技術對於砷的去除效果。

圖 5-14 為導電度監測圖，圖中可明顯看出 R-F400 相較於 F400 具有較佳的下降趨勢。其中，以 R-F400 進行電吸附實驗時，導電度由初始的 366 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 降至 64 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，而使用 F400 作為電極時，導電度僅降至 159 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，經由計算結果可得知 R-F400 與 F400 之去除效率分別為 83% 與 55%。故由導電度的趨勢圖中可初步判定 R-F400 與 F400 電極在本實驗中對於離子均具有良好的去除效果，而 R-F400 在去除離子的表現上又更優於 F400。再者，為了解 R-F400 與 F400 兩電極在本實驗中對砷的去除效果，以 ICP 針對吸附達平衡時的總砷進行量測，如表 5-6 所示。分析結果中，相較於 R-F400，以 F400 進行實驗之溶液中，總砷濃度由初始的 0.2 mg/L 降至 0.019 mg/L，而使用 R-F400 作為電極之實驗，在吸附達平衡時，砷的濃度低於偵測極限，顯示 R-F400 對於砷有極佳的去除能力。換而言之，使用 F400 作為電極，CDI 單元對於砷去除率可達 90%，而 R-F400 可進一步提升其去除效能，將對於砷的移除效率可達 95% 以上。最後，利用實驗達平衡時的總砷濃度變化量與使用的電極重量進行進一步進算出每單位克重電極對於總砷吸附量，R-F400 為 0.0057 mg/g，F400 為 0.0053 mg/g，顯示陰離子交換樹脂可有效提升電極對於水溶液中砷的吸附量。由本節實驗結果可得知，使用 R-F400 電極進行電容去離子實驗可提升砷的去除效率。

表 5-6 陰離子交換樹脂改質修飾電極於電容去離子砷吸附實驗數值分析

	NaCl (mM)	As* (mg/L)		總砷吸附容量 (mg/g)	總砷去除 效率
		初始	最終		
F400	3	0.2	0.019	0.0053	90%
R-F400	3	0.2	N.D.	0.0057	>95%

註：「-」代表無數據；「As*」代表總砷；「N.D.」代表未檢出。

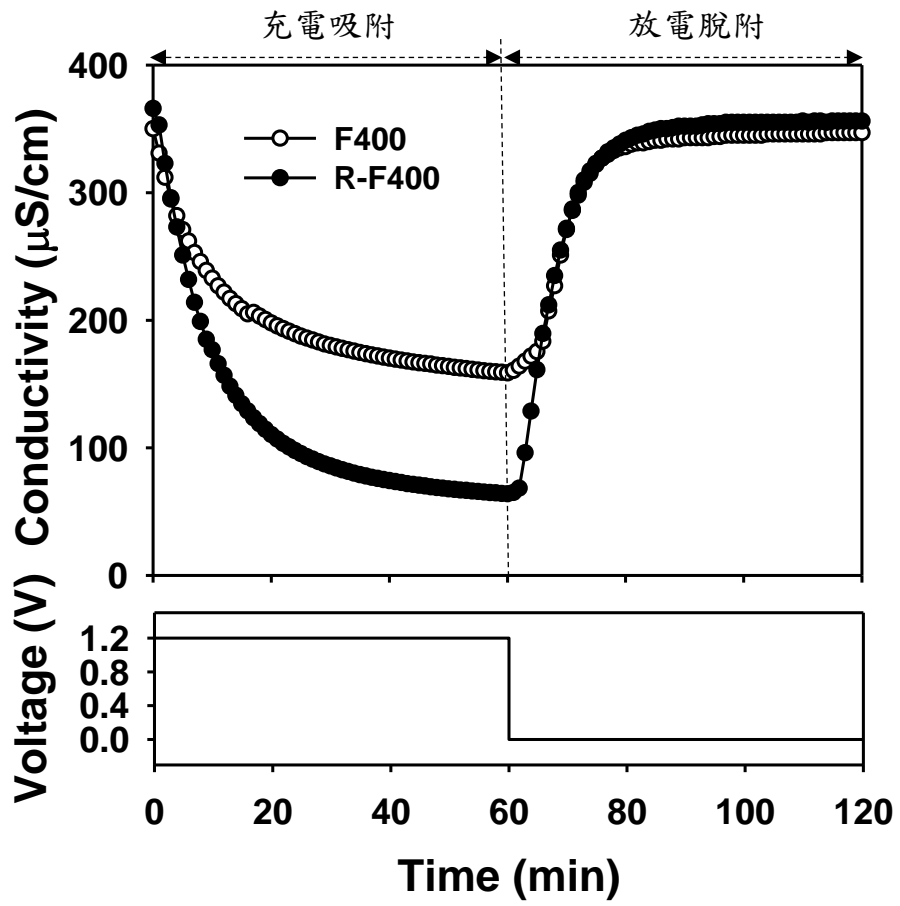


圖 5-14 F400 與 R-F400 電吸附砷實驗



5.5 CDI 技術應用於地下水砷汙染整治之綜合評估

(A)合適性與可行性

實場地下水體中砷汙染濃度通常介於數十至數百 ppb，此低濃度砷汙染之特性使得砷之移除作業變得相當困難，再者，地下水中含有許多溶解性離子，皆會對砷之移除作業造成影響，降低砷之移除效率，故有開發一個能有效處理低濃度砷含量地下水之水處理技術。

本計畫 5.3.1 節之研究成果則證實，CDI 技術可有效處理含低濃度砷(0.13 mg/L)之地下水，在地下水中富含其它帶電陰陽離子的影響下，砷之最佳去除率仍可達 76%，使出流水砷濃度符合飲用水水源標準及農業灌溉用水水源標準(0.05 mg/L)。由此可知，以電容去離子技術處理地下水中低濃度之砷汙染，具有其合適性與可行性。

(B)實務應用之干擾因子與對策

(1) 以前處理移除地下水中非溶解性物質

受砷汙染之地下水含有懸浮固體、微生物、有機巨分子等非溶解性物質，有可能造成 CDI 多孔性活性碳電極堵塞而影響砷移除能力；故本研究計畫整合 MF 與 CDI 模組系統，先以 MF 薄膜(薄膜孔徑 0.25 μm)移除受砷汙染之地下水中的非溶解性物質，再以 CDI 模組(電壓 1.2 V)處理含砷地下水，可排除上述非溶解性物質對電極可能造成之干擾，故以 MF 作為 CDI 技術處理含砷地下水之前處理單元，有其必要性。

(2) 溶解性帶電離子之競爭性吸附

根據文獻可知 TDS 於半鹽水範圍(< 1600 mg/L)內之水體皆適合以 CDI 技術處理。惟將 CDI 應用於含砷地下水處理，主要目的在於移除水體中之含砷量，但砷以外之帶電溶解性離子(鹼(土)金屬族與鹽類、重金屬、與鐵錳離子)，會對 CDI 除砷之效率造成干擾。CDI 技術主要是以電吸附方式去除水中帶電離子，而砷於水中主要是以帶有負電荷之 H_2AsO_4^- 或 HAsO_4^{2-} 存在溶液中，故地下水中之陰離子會與砷產生競爭性電吸附，影響砷之去除效率。由本計畫 5.3.3 節之選擇性分析結果可知，雖由本計畫架設之 MF-CDI 模組去除含砷地下水，可使出流砷濃度符合法規標準，但砷之相對選擇性係數(RSC)低於其它陰離子，影響 CDI 技術對特定離子之選擇性移除能力的原因，主要來自於溶液中離子之水合半徑大小、帶電性與濃度。由上可知以 CDI 技術處理含砷地下水，對於砷的移除能力仍有研究增加之必要性。

本研究將離子交換樹脂塗布於活性碳電極表面，進行電極的表面修飾工作。



由 5.3.4 節與 5.4.5 節之實驗結果可知，經表面修飾之活性碳電極具有較佳的脫鹽能力，且其電化學穩定性較佳。於 5.4.6 節的電容去離子砷吸附實驗則可發現，經表面修飾之活性碳電極可提升 CDI 模組對砷的移除能力，同時可增加含砷水體中其它鹽類的去除量。未來可針對不同帶電溶解性離子濃度之地下水水樣進行研究，探討 CDI 處理不同 TDS 之含砷地下水時對砷之移除效率，並持續進行電極表面修飾改質工作，提升電極對砷之移除效率與選擇性。

(3)砷自地下抽出後發生氧化反應之影響

由砷物種型態之分析可知三價砷在溶液中不具有帶電性，故其電吸附效果有限，五價砷因在 pH 值小於 6.9 以下時，係以 H_2AsO_4^- 為主要型態，而當 pH 值介於 6.9 至 11.5 時，則是以 HAsO_4^{2-} 為主要型態，皆屬於帶電離子，故在電場作用下，較易以電吸附機制吸附去除而具有較佳的電吸附容量。故若地下水中砷自地下抽出至地表之後，可能因處於富氧環境而發生氧化(如三價砷氧化為五價砷)，將可使原本不帶電之三價砷轉換為帶電之五價砷，因此增加其砷移除效率與吸附容量。故以 CDI 技術採以 P&T 方法處理含砷地下水體，水體中砷抽自地表之後之氧化行為將有助於砷污染之移除。

(C)成本評析與實務應用性分析

地下水整治方法中，抽取處理法(pump and treat, P&T)適用於整治地下水中之溶解性物染物質，故以 CDI 技術處理含砷地下水體時，可採 P&T 法進行現場處理。如圖 5-15 所示，以抽取井設備抽出含砷之地下水體後，先以 MF 薄膜設備進行前處理，降低水體中非溶解性物質之含量，以減少電極堵塞所造成之干擾，再以 CDI 設備進行水體中砷污染之移除作業。MF 薄膜與 CDI 設備整合為 MF-CDI 系統模組，是為地面處理設備。操作成本評析部分，本研究計算整體 CDI 除砷實驗之能耗為 0.495 kWh/m^3 ，故所需能源甚低，在實務應用上具有其優勢。

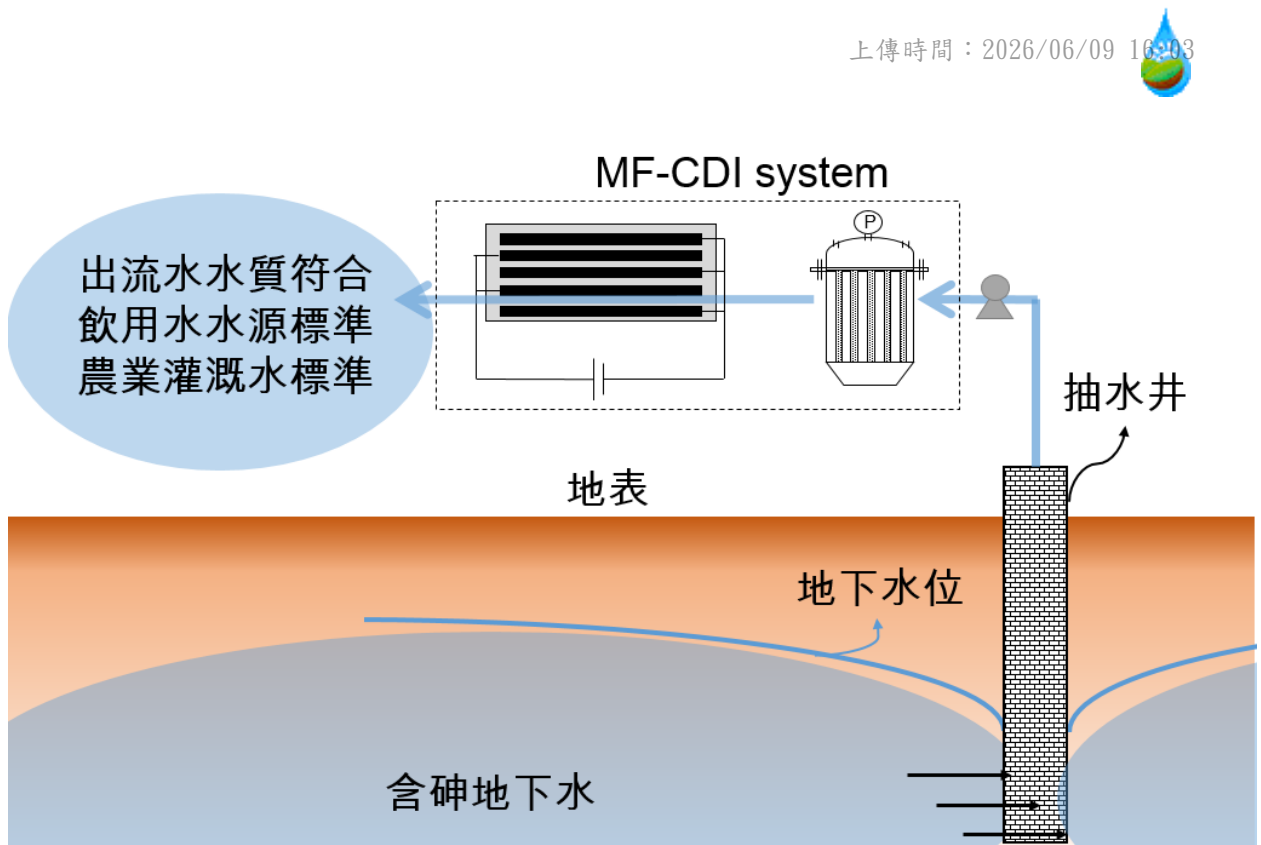


圖 5-15 採 P&T 法以 MF-CDI 系統模組處理含砷地下水之示意圖



六、結論

1. 本研究團隊綜合評估 CDI 技術應用於地下水整治時可能遭遇之干擾與困難，成功整合微過濾技術與電容去離子技術，先以 MF 模組將懸浮固體、微生物、有機巨分子等非溶解性物質自地下水體去除後，再以 CDI 模組去除地下水體中之砷污染。
2. 以 MF-CDI 系統模組處理含砷濃度為 0.13 mg/L 之地下水，最高可去除水體中 76% 的砷含量，出流水砷濃度可符合飲用水水源標準及農業灌溉用水水源標準(0.05 mg/L)。
3. CDI 模組對陽離子之選擇性去除能力與去除量，皆係以二價陽離子優於一價陽離子，故可有效降低地下水中硬度值，即當地下水做為飲用水水源並使用 CDI 技術進行處理時，可增加飲用水之適飲性。
4. 由陰離子之選擇性分析結果可知，CDI 模組對砷之之選擇性去除能力低於其它帶負電荷之陰離子，可知以 CDI 技術處理含砷地下水，對於砷的移除能力仍有研究增加之必要性。
5. 本研究對活性碳電極進行表面改質，將陰離子交換樹脂塗布在活性碳電極上。在親水性實驗中，則顯示改質後之活性碳電極具有較佳的親水性。
6. 活性碳電極經樹脂進行表面改質後，具有較佳的電容特性，亦可顯著提升其脫鹽量。再者，於連續電吸附/脫附實驗中，可知電極的電化學性質穩定，可進行重複的充電/放電程序，且保有其電吸附容量。
7. 以樹脂修飾改質後之電極移除水體中的砷，可增加活性碳電極對於砷的處理效率與電吸附量，從而有效提升 CDI 單元對含砷水體的處理能力。
8. 於實務應用上，建議以抽取處理法(pump and treat, P&T)將地下水抽至地表，MF-CDI 系統模組作為地表處理設備，進行地下水砷污染之移除作業，與現有之水處理技術相比，其能源消耗較低，具有其操作成本優勢。



七、參考文獻

- [1] 行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會(2015), 污染廠址查詢系統 <http://sgw.epa.gov.tw/public/ContaminatedSitesMap/Default.aspx>
- [2] 林財富(1999), 供飲用地下水簡易除砷方法之發展, 行政院環境保護署。
- [3] 高靖閔(2013)農地砷、汞污染調查及管理策略研析計畫, 行政院環境保護署。
- [4] 行政院環境保護署 (2015), 全國環境水質監測資訊網, <http://wq.epa.gov.tw/WQEPA/Code/?Languages=>。
- [5] Tamaki, K., Suyehiro, K., Allan, J. and McWilliams, M. (1992), “Proceedings of the Ocean Drilling Program”, Scientific Results, Vol.127/128, Pt.2
- [6] Nagy G and Korom I. [Late skin symptoms of arsenic poisoning in the arsenic endemy in Bugac–Alsómonostor]. Z Hautkr. 1983 Jul 1;58(13):961–4. German.
- [7] Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002), “ A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters” , Applied Geochemistry, Vol. 17, pp. 517–568.
- [8] 行政院環境保護署, 環保法規查詢系統 <http://ivy5.epa.gov.tw/epalaw/index.aspx>
- [9] Figoli, A., Cassano, A., Criscuoli, A., Mozumder, M.S.I., Uddin, M.T., Islam, M.A. and Drioli, E. (2010), “Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration”, Water Research, Vol. 44(1), pp. 97–104.
- [10] Kang, M. Kawasaki, M., Tamada, S., Kamei, T. and Magar, Y. (2000), “Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes” , Desalination, Vol. 131, pp. 293–298.
- [11] Yang, H., Lin, W.Y. and Rajeshwar, K. (1999), “Homogeneous and heterogeneous photo-catalytic reactions involving As(III) and As(V) species in aqueous media” , J.Photochem. Photobiol, Vol. 123, pp. 137–143.
- [12] Lee, H. and Choi, W. (2002), “Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO₂ suspension: kinetics and mechanisms” , Environ. Sci. Technol, Vol. 36, pp. 3872–3878.
- [13] Guan, X., Du, J., Meng, X., Sun, Y., Sun, B. and Hu, Q. (2012), “Application of



titanium dioxide in arsenic removal from water: A review” , Journal of Hazardous Materials, Vol. 215–216, pp. 1–16.

[14] Nikolaidis, N.P., Dobbs, G.M. and Lackovic, J.A. (2003), “Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies” Water Research, Vol. 37(6), pp. 1417–1425.

[15] Donia, A.M., Atia, A.A. and Mabrouk, D.H. (2011), “Fast kinetic and efficient removal of As(V) from aqueous solution using anion exchange resins” , Journal of Hazardous Materials , Vol. 191(1–3), pp. 1–7.

[16] Akin, I., Arslan, G., Tor, A., Ersoz, M. and Cengeloglu, Y. (2012), “Arsenic(V) removal from underground water by magnetic nanoparticles synthesized from waste red mud” , Journal of Hazardous Materials, Vol. 236–256, pp. 62–68.

[17] 游鎮烽、王尚禮 (2011) , 利用磁性奈米鐵氧磁體尖晶石移除水體砷污染之研究 , 行政院環境保護署。

[18] Hering, J.G., Chen, P.Y., Wilkie, J.A. and Elimelech, M. (1997), ”Arsenic Removal from Drinking Water during Coagulation” , Journal of Environmental Engineering, Vol. 123(8), pp. 800–807.

[19] Baskana, M.B. and Palab, A. (2010), “A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate”Desalination, Vol. 254(1–3), pp. 42–48.

[20] Kobya, M., Gebologlu, U., Lu, F.U., Oncel, S. and Demirbas, E. (2011), “Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes” , Electrochimica Acta, Vol. 56, pp. 5060–5070.

[21] Oren, Y. (2008), “Capacitive Deionization (CDI) for Desalination and Water Treatment – Past, Present and Future (A Review)” Desalination, Vol. 228, pp. 10–29.

[22] Anderson, M. A., Cudero, A. L. and Palma, J. (2010), "Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?," Electrochimica Acta, vol. 55, pp. 3845–3856.



- [23] Walker, G.M. and Weatherley, L.R. (1999), “Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors” , *Chemical Engineering Journal*, Vol. 75, pp. 201–206.
- [24] Gabelich, C. J. and Tran, T. D. (2002), “Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels” , *Environmental Science & Technology* , Vol. 36(13), pp. 3010–3019.
- [25] Gao , Y., Li, H.B. and Cheng, Z.J. (2008), “Electrosorption of Cupric ions from Solution by Carbon Nanotubes and Nanofibres Film Electrodes Grown on Graphite Substrates” , *IEEE International Nanoelectronics Conference*, pp. 242–247
- [26] Seo, S.J. and Jeon, H. (2010), “Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications” , *Water Research*, Vol. 44(7), pp. 2267–2275.
- [27] Lado, J.J., Perez–Roa, R.E., Wouters, J.J., Tejedor–Tejedor, M.I. and Anderson, M.A. (2014), Evaluation of operational parameters for a capacitive deionization reactor employing asymmetric electrodes. *Separation and Purification Technology*, 133, 236–245.
- [28] Chen, Y., Peng, L., Zeng, Q., Yang, Y., Lei, M., Song, H., Chai, L. and Gu, J. (2015), “Removal of trace Cd(II) from water with the manganese oxides/ACF composite electrode” , *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(1), 49–57.
- [29] Yang, J., Zou, L., Song, H. and Hao, Z. (2011), “Development of novel MnO₂/nanoporous carbon composite electrodes in capacitive deionization technology” , *Desalination*, 276(1–3), 199–206.
- [30] Yuan, C., Gao, B., Su, L. and Zhang, X. (2008), “Interface synthesis of mesoporous MnO₂ and its electrochemical capacitive behaviors” , *J. Colloid Interface Sci.* 322, 545–550.
- [31] Roberts, A.J. and Slade, R.C.T. (2010), “Effect of specific surface area on capacitance in asymmetric carbon/ α -MnO₂ supercapacitors” , *Electrochim. Acta* 55, 7460–7469.
- [32] Myint, M.T.Z. and Dutta, J. (2012). “Fabrication of zinc oxide nanorods modified

activated carbon cloth electrode for desalination of brackish water using capacitive deionization approach”. *Desalination*, 305, 24–30.

[33] Chang, L.M., Duan, X.Y. and Liu, W. (2011). “Preparation and electrosorption desalination performance of activated carbon electrode with titania”, *Desalination*, 270(1–3), 285–290.

[34] Ryoo, M.W., Kim, J.H. and Seo, G. (2003), “Role of titania incorporated on activated carbon cloth for capacitive deionization of NaCl solution”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 264(2), 414–419.

[35] Ryoo, M.W. and Seo, G. (2003), “Improvement in capacitive deionization function of activated carbon cloth by titania modification”, *Water Research*, 37(7), 1527–1534.

[36] Kim, C., Lee, J., Kim, S. and Yoon, J. (2014), “TiO₂ sol–gel spray method for carbon electrode fabrication to enhance desalination efficiency of capacitive deionization”, *Desalination*, 342, 70–74.

[37] Lee, J.B., Park, K.K., Eum, H.M. and Lee, C.W. (2006), “Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization”, *Desalination* 196, 125e134.

[38] Kim, Y.J. and Choi, J.H., (2010), “Improvement of desalination efficiency in capacitive deionization using a carbon electrode coated with an ion–exchange polymer”, *Water Research* 44 (3), 990e996.

[39] Zhao, R., Biesheuvel, P.M. and van der Wal, A., (2012), “Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization”, *Energy & Environmental Science* 5 (11), 9520e9527.

[40] Liang, P.I., Yuan, L., Yang, X., Zhou, S. and Huang, X. (2013), “Coupling ion–exchangers with inexpensive activated carbon fiber electrodes to enhance the performance of capacitive deionization cells for domestic wastewater desalination”, *Water Res.* 2013 May 1;47(7):2523–30. doi: 10.1016/j.watres.2013.02.037. Epub 2013 Feb 27.

[41] Kim, Y.J., Kim, J.H. and Choi, J.H., (2013), “Selective removal of nitrate ions by controlling the applied current in membrane capacitive deionization (MCDI)”, *Journal*



of Membrane Science Volume 429, 15 February 2013, Pages 52–57.

[42] Xu, P. and Drewes, J. E. (2008), “Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology”, *Water Research*, Vol. 42(10–11), pp. 2605–2617.

[43] Ganzi, G.C., Wood, J.H. and Griffin, C.S. (1992), “Water Purification and Recycling Using the CDI Process”, *Environmental Progress*, Vol. 11(1), pp. 49–53.

[44] Mossad, M. Zhang, W. and Zou, L., (2012), “Using capacitive deionisation for inland brackish groundwater desalination in a remote location” *Desalination*, Vol. 308, pp. 154–160.

[45] Mossad, M. and Zou, L. (2013), “A study of the capacitive deionisation performance under various operational conditions”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 213–214, pp. 491–497.

[46] 鄭喬薇(2007)，碳氣凝膠電容吸附水中重金屬，國立中央大學碩士論文。

[47] 李明翰(2009)，碳氣凝膠電容系統對水中重金屬離子競爭吸附之研究，國立中央大學碩士論文。

[48] Farmer, J.C., Bahowick, S.M., Harrar, J.E., Fix, D.V., Martinelli, R.E., Vu, A.K. and Carroll, K.L. (1997), “Electrosorption of chromium ions on carbon aerogel electrodes as a means of remediating ground water”, *Energy & Fuels*, 11(2), 337–347.

[49] Rana, P., Mohan, N. and Rajagopal, C. (2004), “Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes”, *Water Research*, 38(12), 2811–2820.

[50] Li, H., Zou, L., Pan, L. and Sun, Z. (2010), “Using graphene nano-flakes as electrodes to remove ferric ions by capacitive deionization”, *Separation and Purification Technology*, 75(1), 8–14.

[51] 廖仲洲(2006)，利用碳氣凝膠紙電吸附於二氯化銅水溶液現象之探討，國立中央大學碩士論文。

[52] Huang, C.C. and Su, Y.J. (2010), “Removal of copper ions from wastewater by adsorption/electrosorption on modified activated carbon cloths”, *Journal of Hazardous*



Materials 175(1–3): 477–483.

[53] Gao, Y., Li, H. B., Cheng, Z. J., Zhang, M.C., Zhang, Y.P., Zhang, Z.J., Chen, Y.W., Pan, L.K. and Sun, Z. (2008), “Electrosorption of Cupric ions from Solution by Carbon Nanotubes and Nanofibres Film Electrodes Grown on Graphite Substrates”, IEEE International Nanoelectronics Conference, 242–247.

[54] Zhan, Y., Li, H., Pan, L., Zhang, Y., Chen, Y. and Sun, Z. (2010), “Regeneration of carbon nanotube and nanofibre composite film electrode for electrical removal of cupric ions”, Water Science and Technology, 61(6), 1427–1432.

[55] Oda, H. and Nakagawa, Y. (2003), “Removal of ionic substances from dilute solution using activated carbon electrodes”, Carbon, 41(5), 1037–1047.

[56] Huang, S.Y., Fan, C.S. and Hou, C.H. (2014), “Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization”, Journal of Hazardous Materials, 278, 8–15.

[57] Garrido S.E., Flores, M.A., González, R.A., Mólgora, C.C. and Rodríguez, A.N. (2008), “Removal arsenic in drinking water by capacitive deionization” Volume 1:3

[58] Bain, E.J., Calo, J.M., Spitz–Steinberg, R., Kirchner, J. and Axén, J. (2010), “Electrosorption/Electrodesorption of Arsenic on a Granular Activated Carbon in the Presence of Other Heavy Metals.” Energy Fuels. Volume 24(6), pp. 3415–3421.

[59] Beralus, J.M., Ruiz–Rosas, R., Cazorla–Amorós, D. and Morallón E.(2014), “Electroadsorption of arsenic from natural water in granular activated carbon”, Frontiers in Materials, Vol.1:28

[60] Peng, L., Chen, Y., Dong, H., Zeng, Q., Song, H., Chai, L. and Gu, J.D. (2015), “Removal of Trace As(V) from Water with the TitaniumDioxide/ACF Composite Electrode”, Water Air Soil Pollut, Vol. 226: 203

[61] 侯嘉洪(2015)，以電容去離子技術移除地下水中砷之研究，104 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行政院環境保護署。