



專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別(單選)		☒ 研究型 ☐ 模場型	
研究主題		☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他					
申請機構系所		中原大學環境工程學系					
機構地址		桃園市中壢區中北路200號					
專案主持人		王雅玢		職等／職稱		教授	
協同主持人		莊清榮		職等／職稱		教授	
專案 名稱	中文	開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益					
	英文	Improve remediation efficiency of heavy metal contaminated groundwater by developing the low fouling series membrane distillation modules					
	關鍵字	薄膜蒸餾、地下水整治、重金屬					
執行期程		自民國 110 年 03 月 19 日起 至民國 111 年 02 月 28 日止					
專案主持人		姓名：王雅玢 Email：yfwang@cycu.edu.tw 專線：032654912 手機：0912506957					
專兼任人員		姓名：葉庭岑 Email：tcyeh0805@gmail.com 專線：032654909 手機：0911128032					
經費 分析 總 表 (僅模場試驗專 案需填寫兩年 度金額)	專 案 預 估 經 費		第一年 金額	第二年 金額	編列說明		
	1.	人事費用	352,000	0	(1~5項相加之50%為限)		
	2.	貴重儀器使用含維護費	0	0	(與計畫實驗相關)		
	3.	消耗性器材與主要費用	466,182	0	(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	0	0	(含差旅與租賃費用)		
	5.	雜支費用	0	0	(1~6項相加之5%為限)		
	6.	行政管理費	81,818	0	(1~5項相加之10%為限)		
	7.	自籌款	-	0	(自行籌備款項)		
	申請補助金額(1~6項)		900,000	0	總金額：900,000		
	計畫總金額(1~7項)		900,000	0	總金額：900,000		

專案主持人(簽名及蓋章)：_____

日期： 111.03.08





中文摘要

本團隊開發一套低結垢薄膜蒸餾模組系統，並且利用此系統對含鉻污染水進行測試。根據前期計畫對於使用此系統處理含鉻污染水之效能測試結果，顯示此技術可有效將污染地下水之重金屬去除，對於分離地下水中之重金屬回收及整治成效良好。為進一步探討此技術對於受重金屬污染地下水整治之可行性，提供土基會做為未來針對受重金屬污染地下水之另一選擇。本團隊在原有之薄膜蒸餾系統進料端前增設前處理系統，經由砂濾搭配超濾膜進行前處理測試，以達到減緩薄膜積垢及改善處理效率之目的。本團隊在砂濾部分選用錳砂、無煙煤、石英砂、石榴石、濾石及麥飯石作為濾材，而在超濾膜則使用 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.45\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 及 $3\mu\text{m}$ 四種不同孔徑之濾膜進行測試，利用實廠含鉻廢水製得之污染水進行最佳前處理材料測試，同時針對不同溫度及進料速率進行測試，分析系統最佳操作條件，並記錄模廠運轉使用之電量，進行長效性測試，以供未來之設計參數考量。

根據實驗結果，薄膜蒸餾系統在進料溫度 80°C 及進料速率 $4\text{L}/\text{min}$ 的操作條件有最好的效果。前處理部分之測試結果則顯示，錳砂與無煙煤在不同濃度含鉻污染水中有較佳的處理效果，其中，錳砂在濁度之去除率無煙煤略高 $0.5\sim 5\%$ ；錳砂在化學需氧量之去除率亦較無煙煤高 $2\sim 11\%$ 。超濾膜部分以孔徑越小對各項物質去除率越高，以 $0.1\mu\text{m}$ 在不同濃度污染水中有較好之整體表現。在不同濃度之含鉻污染水下，濁度之去除率在 $16\sim 79\%$ 之間；化學需氧量之去除率範圍介於 $13\sim 93\%$ 。

使用實驗測試所得之最佳操作條件及最優之砂濾濾材及超濾膜孔徑大小進行長效性測試。膜通量平均為 $7.40\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ ，不同日的通量變化並不顯著，顯示薄膜積垢對系統會造成影響較小。在 6 種金屬離子的分離測試中，薄膜蒸餾系統皆能維持 99.5% 以上的分離效率，而針對鉻離子的平均分離效率為 99.96% ，薄膜蒸餾系統的平均產水量為 $79\text{mL}/\text{hr}$ ，平均用電量為 2.58 度/小時。以每度電 4 元估算成本，去除每毫克鉻離子需花費 0.18 元。



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益



Abstract

The AGMD system was set up and applied to treat chromium contaminated wastewater. According to the result of project last year, this study successfully develops AGMD module that can be used to treat heavy metal pollutant in the groundwater. It has great efficiency on treating and recycling heavy metal in the groundwater. To further explore the feasibility of this modules for the remediation of groundwater which polluted by heavy metals. We build two pretreatment units before feeding part of AGMD, including sand filter and ultrafiltration. Improving the removal efficiency and reducing membrane fouling by using these two kinds of pretreatment unit. Six different sands have been chosen for sand filtration, Including Manganese sand, Anthracite sand, Quartz sand, Garnet sand, filter sand and Medical sand. And there have four different pore size be used for UF part, including 0.1um, 0.45um, 1um, 3um. Then we test each of them to find the best one by using wastewater contains of chromium from factory. On the other hand, we implement the test with different feed temperature and feed flow to find the best operation condition. Furthermore, we record the power consumption and do a long-term examination to supply the parameters for future design.

According to the result of experiments, it is found that the flux increased with the increasing of feed temperature and feed flow rate, and the best condition are 80°C and 4L/min feed flow rate. In pretreatment part, we focus on the Conductivity, pH, Turbidity and COD data. The result shows the top two materials of pretreatment are Manganese and Anthracite sand. Manganese sand has 0.5~5% higher turbidity removal rate, and 2~11% higher COD removal rate than Anthracite sand. The best UF pore size is 0.1um, it has 16~79% turbidity removal rate, and 13~93% COD removal rate in different concentration wastewater.

The long-term experiment is conducted by combining pretreatment system and AGMD system with the best operation condition. As the experiment result, average flux is 7.40 kg/m²h. And the difference of flux is not obvious in different day. It means AGMD system isn't affected by fouling problem seriously. The removal rate of 6 different metals are higher than 99.5%, and more than 99.96% in chromium remove rate. 79mL of sample can be treat by AGMD system per hour. The average electric consumption is 2.58 kwh. Removing 1 mg chromium will cost 0.18 NTD If the electric consumption is assumed 4NTD/kwh.



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益



目錄

中文摘要	I
ABSTRACT	III
目錄	V
表目錄	VII
圖目錄	IX
一、前言	1
二、研究目的	3
三、文獻探討	5
3.1、我國土壤地下水鉻污染現況	5
3.1.1、鉻基本特性與應用	6
3.1.2、世界鉻污染概況	9
3.1.3、我國現有部份鉻污染控制廠址	11
3.1.4、我國現有分部鉻污染整治污染廠址	13
3.2、土壤地下水鉻污染整治技術	14
3.2.1、鉻污染量之定量方法	14
3.2.2、鉻污染整治技術	15
3.3、薄膜蒸餾技術	27
3.3.1、薄膜蒸餾概論	27
3.3.2、薄膜蒸餾之優點	29
3.3.3、影響薄膜蒸餾之因素	30
3.3.4、質傳理論	46
四、研究方法與過程	55
4.1、研究方法	56
4.2、工作進度甘特圖	63
五、結果與討論	65
5.1、模擬含鉻地下水測試	65



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

5.2、實廠污染水測試.....	71
5.2.1、前處理最佳濾材種類測試.....	71
5.2.2、前處理對薄膜蒸餾系統處理效率之影響.....	78
5.3、長效性測試.....	80
5.3.1、膜通量變化.....	81
5.3.2、金屬離子分離效率.....	85
5.3.3、能耗分析.....	88
5.3.4、綜合效益評估.....	91
5.4、結論與建議.....	93
六、參考文獻.....	95
附錄一 110 年度專案成果績效自評表.....	I



表目錄

表 3.1、鉻污染案例	10
表 3.2、台灣地區鉻污染控制場址	12
表 3.3、台灣鉻污染整治場址	13
表 3.4、土壤地下水鉻污染整治技術案例	22
表 3.5、常用 MD 膜聚合物材料之理化特性	32
表 3.6、市售商業微濾膜用於 MD 之 LEPW 值 (GÁBOR RÁCZ ET AL., 2014).....	32
表 3.7、DCMD 操作模式下不同條件下最佳膜厚參考表【EYKENS,L.等人 2016】 ..	35
表 3.8、空氣與水蒸汽之熱傳係數	38
表 3.9、水蒸氣分子之平均自由徑與 kn	47
表 3.10、典型 MD 擴散型態與機制	47
表 5.1、五種實驗因子及高低水準	65
表 5.1、實廠廢水水質	72
表 5.2、砂濾濾材及經砂濾後之水質	72
表 5.3、樣品基本水質參數	80
表 5.4、膜通量隨時間之變化量	82
表 5.4、膜通量隨時間之變化量(續)	83
表 5.5、金屬離子平均進流濃度	85
表 5.5、金屬離子平均進流濃度(續)	86
表 5.6、AGMD 模場耗電量	89
表 5.6、AGMD 模場耗電量(續)	90
表 5.7、AGMD 模場綜合評估	92



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益



圖目錄

圖 3.1 鉻金屬外觀.....	6
圖 3.2、(A) 印度坎普爾邦土壤污染的鉻的特徵；(B) 坎普爾的地下水污染鉻的特徵.....	9
圖 3.3、地下水抽出及處理法.....	16
圖 3.4、現地化學氧化法.....	17
圖 3.5、各種類型透水牆處理技術圖.....	18
圖 3.6、MIP 系統組成說明示意圖.....	23
圖 3.7、MIP 系統操作步驟.....	24
圖 3.8、薄膜蒸餾原理示意圖.....	28
圖 3.9、薄膜蒸餾種類 (JIANHUA ZHANG ET AL., 2013).....	29
圖 3.10、薄膜蒸餾之氣液介面示意圖 (LAWSON AND LLOYD, 1997).....	32
圖 3.11、不同膜孔徑之通量及鹽阻率 (ABDULLAH ALKHUHDHIRI, NIDAL HILAL, 2016).....	33
圖 3.12、DCMD 於不同膜厚之之通量及能源效率關係圖 (EYKENS,L.等人 2016).....	35
圖 3.13、不同型式支撐層與活性層掃描式電子字顯微照片【ZHANG, J. ET AL. 2010】.....	38
圖 3.14、膜組之型態與架構.....	40
圖 3.15、氣隔式薄膜蒸餾極化現象示意圖.....	40
圖 3.16、流速對氣隔式薄膜蒸餾之影響【A. KHALIFA 等人 2015】.....	45
圖 3.17、空氣間隙寬度對薄膜蒸餾之影響【A. KHALIFA 等人 2015】.....	45
圖 3.18、直接接觸式薄膜蒸餾質傳示意圖【M QTAISHAT 等人 2008】.....	49
圖 3.19、不同模式理論質傳係數與溫度之關係【JINGCHENG CAI 等人 2017】.....	52
圖 4.1、研究架構.....	56
圖 4.2、MD 串聯模組處理流程圖.....	57
圖 4.3、AGMD 模組架構.....	58
圖 4.4、AGMD 模組組立圖.....	59



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

圖 4.5、AGMD 熱、冷端冷水板規格.....	59
圖 4.6、本團隊選用之濾材及砂濾測試裝置.....	61
圖 4.7、UF 膜過濾測試.....	61
圖 5.1、反應曲面法	66
圖 5.2、各階段相關性平均分析	67
圖 5.3、進料鉻濃度對去除率之影響比較圖(進料速率：左 2L/MIN、右 4L/MIN)	67
圖 5.4、氯離子濃度對去除率之比較圖(進料速率：左 2L/MIN、右 4L/MIN)	67
圖 5.5、針對 JMP 系統中的進料端鉻濃度及氯離子濃度對鉻污染水去除效率之關係	69
圖 5.6、溫度對進料濃度為 100MG/L 的鉻廢液影響.....	69
圖 5.7、進料流量的增加對於鉻廢液 100MG/L 影響.....	70
圖 5.8、利用最佳參數對於鎳、銅、鉻等金屬去除效率之顯示.....	70
圖 5.7、不同濾材對導電度之影響.....	73
圖 5.8、不同濾材對 PH 之影響.....	73
圖 5.9、不同濾材對濁度之影響.....	74
圖 5.10、不同濾材對 COD 之影響	74
圖 5.11、經不同孔徑 UF 處理後導電度之差異.....	76
圖 5.12、經不同孔徑 UF 處理後 PH 之差異.....	76
圖 5.13、經不同孔徑 UF 處理後濁度之差異.....	77
圖 5.14、經不同孔徑 UF 處理後 COD 之差異	77
圖 5.15、無前處理系統之 AGMD 對水中鉻濃度之處理效率	79
圖 5.16、經前處理後 AGMD 對水中鉻濃度之處理效率.....	79
圖 5.17、長效測試中薄膜通量變化.....	84
圖 5.18、金屬離子分離效率	86
圖 5.19、鉻離子的濃度變化(每小時).....	87
圖 5.20、鉻離子分離效率(每小時).....	87
圖 5.21、AGMD 模場用電量.....	90



一、前言

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

隨著我國城市化的快速發展，大量工業企業搬遷改造後遺留下許多污染較為嚴重的場地，根據現行地下水污染之重金屬種類調查發現，以整治場址及控制場址中污染重金屬案件最多依序為鉻、鉛、鎳。目前於地下水污染整治主要手段，包括(1)行政管制(2)阻止污染物擴散(3)清除污染物。行政管制主要以法規方式執行公告及命令；阻止污染物擴散方式包括擬蓋阻水牆、覆蓋法、抽水或注水井、阻水或注水溝；地下水污染的清除技術則包括有地下水抽取處理(Pump and Treat)及微生物處理(Bioremediation)兩大類，微生物處理法可有效降解有機污染，但對於重金屬污染之地下水則無法有效去除，而地下水抽除法則為將污染水抽出後以傳統或新穎之廢水處理程序進行處理，包括離子交換樹脂、混凝、活性碳吸附、薄膜法等，其中薄膜法薄膜具有極高的重金屬阻擋能力，因此極適合將受重金屬污染之地下水進行濃縮，再將濃縮液用其他物化處理程序進行分離，其去除率幾乎可達 100%。其中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。



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益



二、研究目的

本研究針對薄膜蒸餾進行基礎研究，對於受重金屬污染之地下水整治技術中，此方法屬較新穎的技術選擇。目前的地下水整治大多採取傳統地下水抽除法以及微生物處理法，此兩種方法對於清除條件有一定的限制條件。薄膜蒸餾優點是利用薄膜之疏水特性形成較高之阻擋率，109 年度由本補助研究專案進行含鉻地下水之試驗，其實驗結果透過氣體分隔式薄膜蒸餾技術(AGMD)對於含鉻之人工污染水的去除效率介於 99.2%至 99.9%，高濃度含鉻實廠廢水製得之污染水的去除效率皆達至 99.8%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，對於分離地下水中之重金屬回收及整治成效良好，且經分離重金屬後之地下水將有機會直接進行補充以避免地下水層之不飽和，此作法可以有效的讓水循環再利用且分離後之有價金屬亦可再使用。

由於 MD 需透過溫度差異造成蒸氣壓差使其成為動力，如能結合太陽能板發電，用以調節溫度可成為實廠應用的選擇。另外，根據現行地下水污染之重金屬種類調查發現，整治場址及控制場址中污染重金屬案件最多依序為鉻、鉛、鎳，因此本研究係針對含鉻金屬污染之地下水進行測試。

Srisuricha 等曾提及，MD 進料溫度操作在 60°C 到 80°C 是最佳條件，然而在這個進料溫度範圍內，恰好會提高難溶鹽沉積於膜材表面上的可能性，膜積垢使通量因而衰退。因此，本研究將依據前期計畫經驗，將在原薄膜蒸餾模廠上搭配前處理技術，如砂濾或奈濾膜(Nano-Filtration, NF)、超濾膜(Ultrafiltration, UF)等方式，設計 MD 串聯模組，將易造成結垢之前趨物(如顆粒，膠體、聚合物)去除，延緩結垢生成並延長薄膜操作成效，並探討前處理技術應用於薄膜蒸餾降低結垢效益，提升整治之成效。本研究計畫預計完成工作：

1. 依據現有的氣體分隔式薄膜蒸餾系統(AGMD)，在進料端加設前處理系統。
2. 調查分析目前污染場址受鉻金屬污染之地下水情況，以及其濃度為何，以便進行實驗室廢水之調配，做為未來將此模組實際進行含鉻地下水整治之前置作業。
3. 了解不同前處理、溫度與通量對於薄膜結垢程度與重金屬去除率之影響。
4. 紀錄前處理與加熱系統所耗電力，做為未來搭配太陽光熱系統之設計參數。
5. 併同處理效率以及耗電量，對該系統運行進行綜合效率評估。
6. 將系統運行情況和建議撰寫報告，進行長效可行的分離測試評估和效能分析，成本評估。



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益



三、文獻探討

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

3.1、我國土壤地下水鉻污染現況

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

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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

3.1.1、鉻基本特性與應用

3.1.1.1 基本特性

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



圖 3.1 鉻金屬外觀

3.1.1.2 危害特性

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



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

3.1.1.3 工業應用

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

1. 鉻電鍍工業：

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

2. 顏料和染料：

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

3. 鞣製皮革：

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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

廢棄之鉻鞣液以及水洗過程中之廢水，是此類工業鉻污染的主要來源。

4. 玻璃和陶瓷器製造以及大理石、玉石等磨光：

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

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

5. 鋁材及其他金屬表面處理：

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

6. 銅管等金屬製品、金屬零件等，常用鉻酸酐清洗：

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

3.1.1.4 相關環保管理法令

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

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

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



3.1.2、世界鉻污染概況

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

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

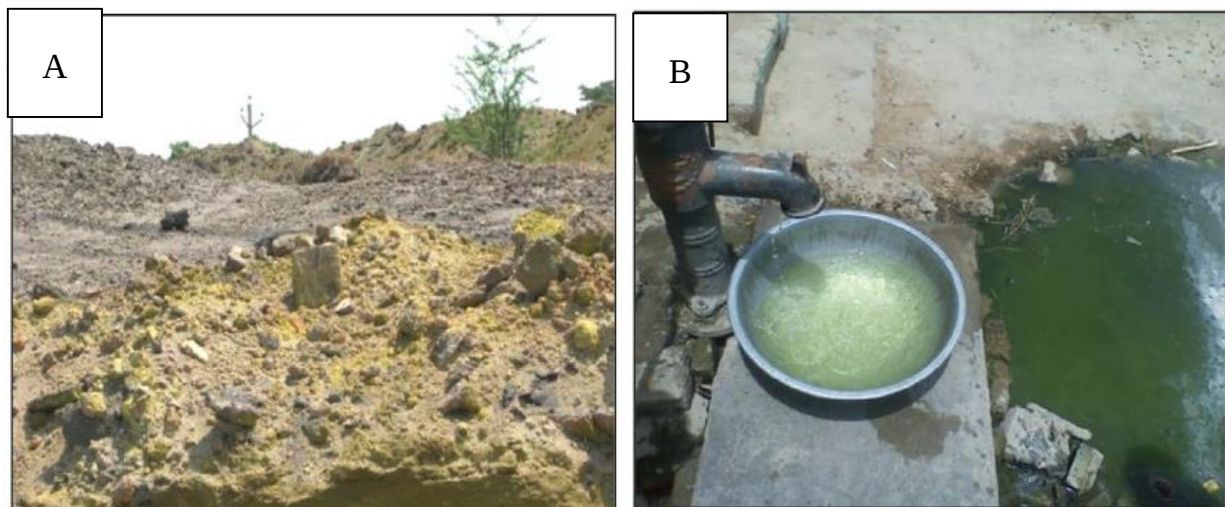


圖 3.2、（A）印度坎普爾邦土壤污染的鉻的特徵；（B）坎普爾的地下水污染鉻的特徵



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

表 3.1、鉻污染案例

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



3.1.3、我國現有部份鉻污染控制廠址

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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

表 3.2、台灣地區鉻污染控制場址

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

(資料來源：土壤及地下水污染整治基金管理會)



3.1.4、我國現有分部鉻污染整治污染廠址

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

表 3.3、台灣鉻污染整治場址

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

(資料來源：土壤及地下水污染整治基金管理會)



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

3.2、土壤地下水鉻污染整治技術

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

3.2.1、鉻污染量之定量方法

3.2.1.1 Cr (VI) 的質量

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

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

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

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



壤柱中沖洗 Cr (VI) 所需的孔體積數量。

3.2.1.2 地下的 Cr (III) 質量

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

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

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

3.2.2、鉻污染整治技術

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

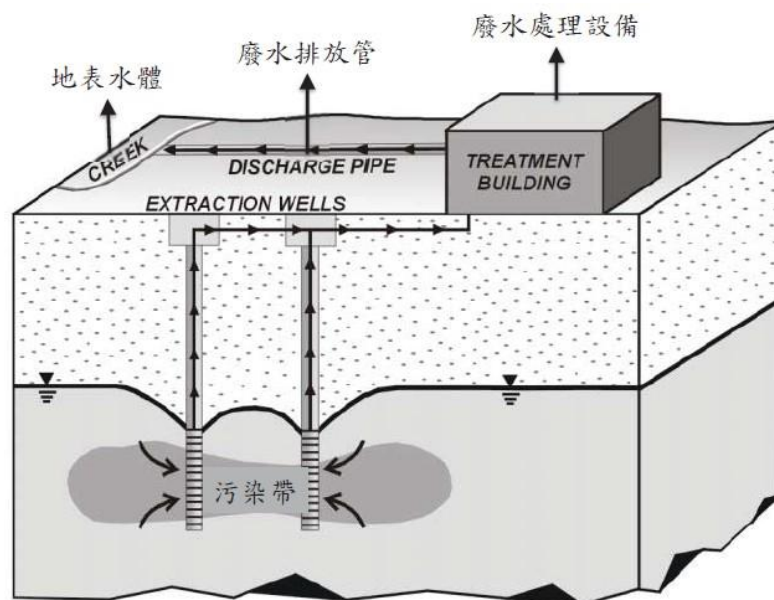


開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

3.2.2.1 台灣常見地下水鉻污染整治方法

1. 地下水抽出及處理法(Pump & Treat)

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



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

圖 3.3、地下水抽出及處理法



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

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

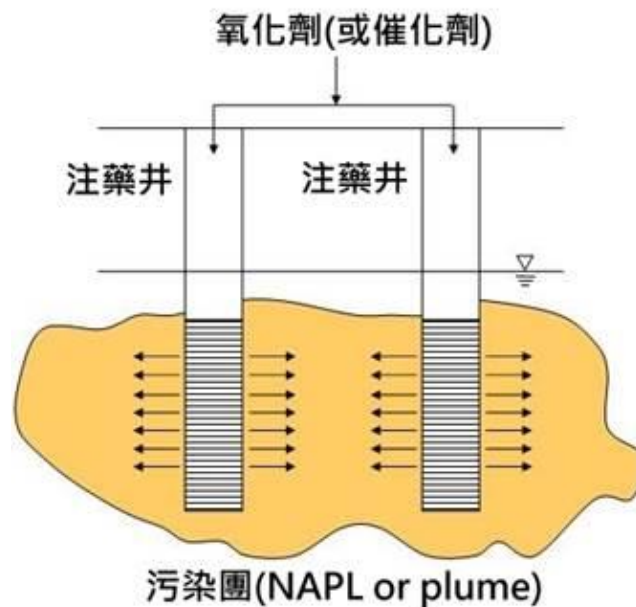


圖 3.4、現地化學氧化法

3. 現地淋洗法 (In-situ flushing)

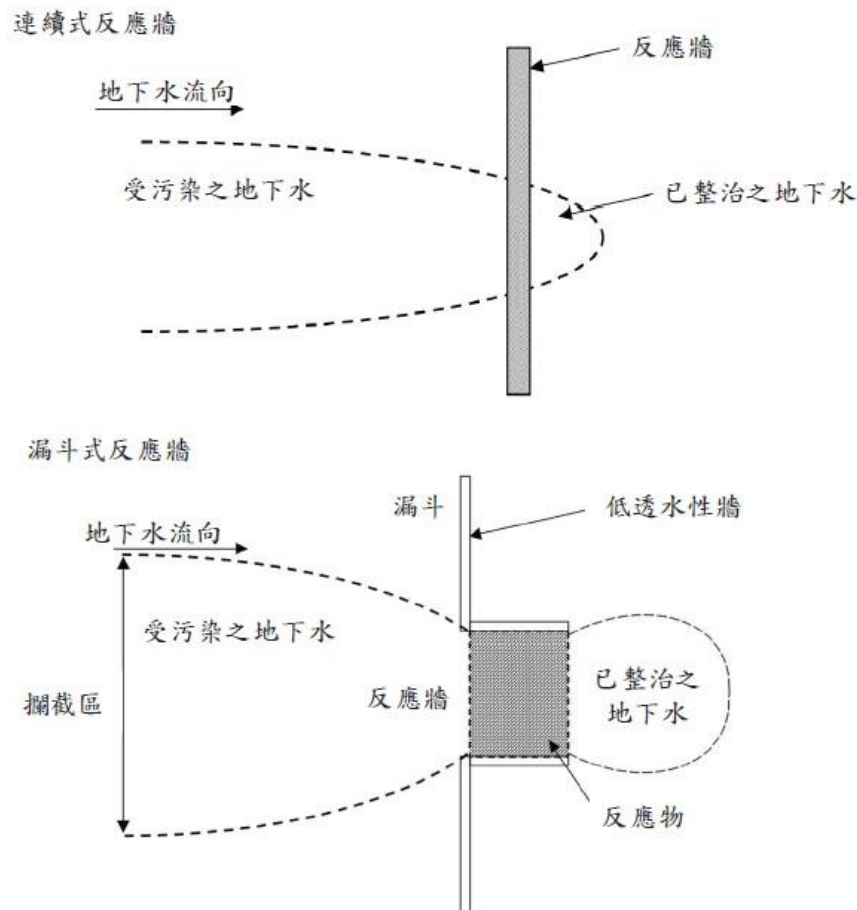
由於傳統抽出處理法 (Pump and Treat) 對於污染物去除須要很長的時間，因此侵入性更強的方法逐漸被引進到地下水處理。此法使用溶劑注入 (injection) 或入滲 (infiltration) 到受污染的土壤或地下水，並在下游抽取出地下水、沖洗液及污染物之混合物，然後在地面處理後再排放或再注入的一種方法。其應用原理與抽取處理法類似，但是改以適當之混合液體 取代水做為沖洗液，藉由沖洗液的注入可改變土壤及地下水與污染物之吸脫附特性、氧化還原狀態、介面張力、酸鹼狀態及分配、溶解、沉澱狀態等，達到增加污染物溶解度，造成污染物與溶液型成乳液或產生化學反應，促使原本吸附在土壤中或 以液體形式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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

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

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



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

圖 3.5、各種類型透水牆處理技術圖



3.2.2.2 台灣常見土壤鉻污染整治方法

1. 氧化還原法：

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

2. 現地修復法：

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

固化與穩定技術

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

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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

電動修復技術

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

生物修復技術

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

A. 微生物修復技術

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

B. 植物修復技術

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



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

化學還原技術

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

淋洗修復技術

常見的淋洗修復技術主要有以下兩種：

A. 原位土壤淋洗修復技術

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

B. 異位土壤淋洗修復技術

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

3.2.2.3 鉻污染處理技術案例

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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

表 3.4、土壤地下水鉻污染整治技術案例

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



3.2.2.4 發展中鉻污染處理技術

1. 薄膜界面探測系統 MIP

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

(1) 系統組成

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

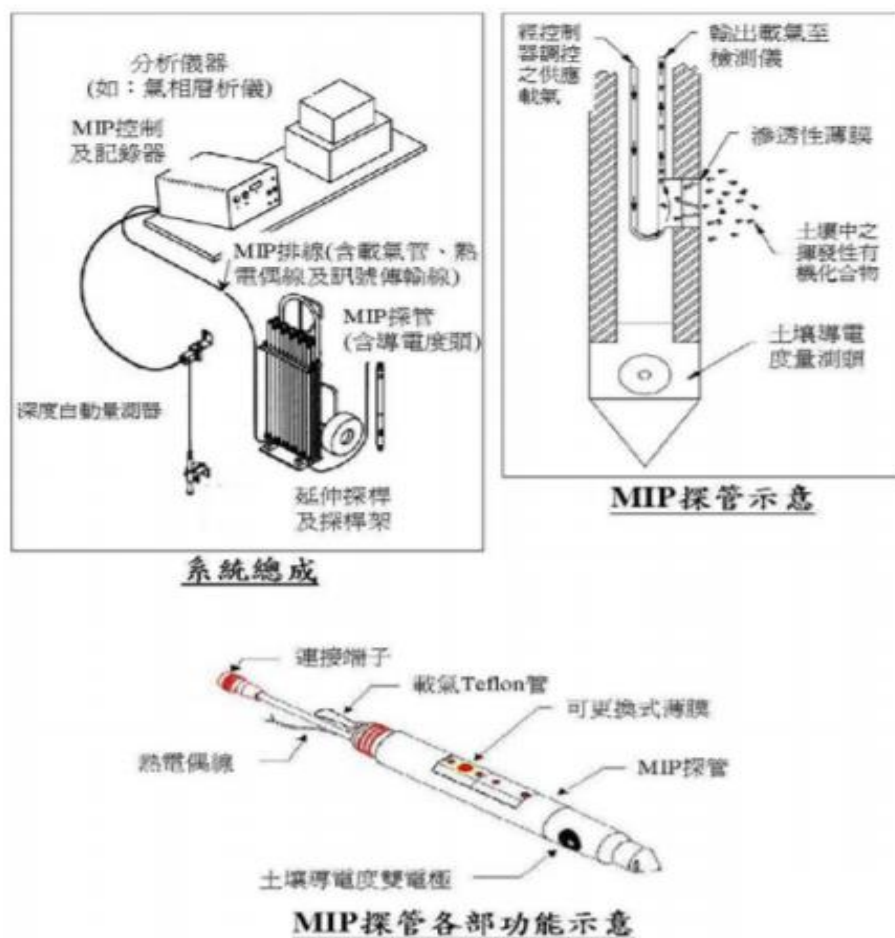


圖 3.6、MIP 系統組成說明示意圖



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

(2) 分析原理及應用

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

(3) MIP 系統操作步驟

MIP 系統之操作步驟如圖 3.7 所示，其執行重點包括：

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



圖 3.7、MIP 系統操作步驟



MIP 系統之使用限制

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

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

2. 開發加強式現地生物整治技術處理鉻污染地下水

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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

3. 膜分離法處理含鉻廢水

膜分離法的優點是能量轉化率高，裝置簡單，操作容易，易控制、分離效率高。但投資大，運行費用高，薄膜的壽命短。主要用於回收附加值高的物質，如金等。電鍍工業漂洗水的回收是電滲析在廢液處理方面的主要應用，水和金屬離子可達到全部循環利用，整個過程可在高溫 and 更廣的 pH 值條件下運行，且回收液濃度可大大提高，缺點為僅能用於回收離子組分。液膜法處理含鉻廢水，離子載體為 TBP(磷酸三丁酯)，Span80 為膜穩定劑，工藝操作方便，設備簡單，原料價廉易得。也有選用非離子載體，如中性胺，常用 A1anmine336(三辛胺)，用 2%span80 作表面活性劑，選用六氯代 1，3 一丁二烯(19%)和聚丁二烯(74%)的混合物作溶劑進行萃取、反萃等步驟。



3.3、薄膜蒸餾技術

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

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

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

3.3.1、薄膜蒸餾概論

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

3.3.1.1 膜蒸餾之種類

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

直接接觸式薄膜蒸餾(Direct contact membrane distillation, DCMD)：此種薄膜蒸餾方式的設置最為簡單且容易操作，如圖 3.9(a)所示，利用薄膜兩側具有溫度差之流體與薄膜表面直接接觸，兩側之流體可以同向或非同向流動，利用薄膜兩側溶液溫度不同所產生的蒸汽壓差使高溫液體之水分子於進料端蒸發為水蒸氣，而蒸氣經過疏水膜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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

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

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

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

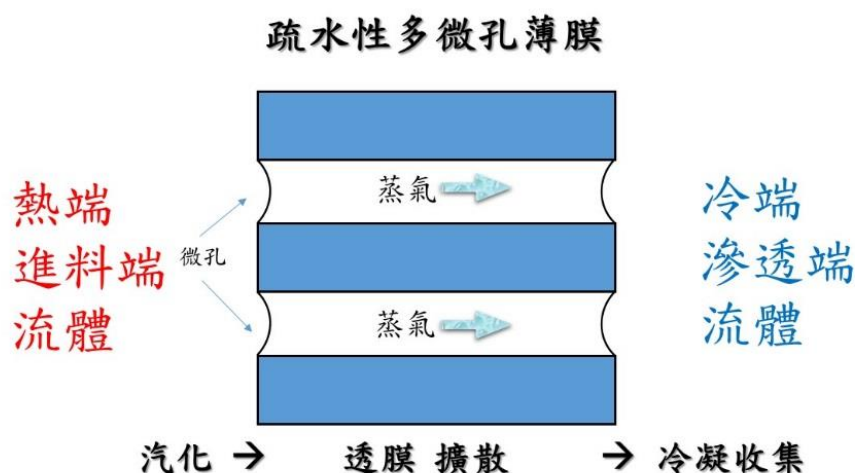


圖 3.8、薄膜蒸餾原理示意圖

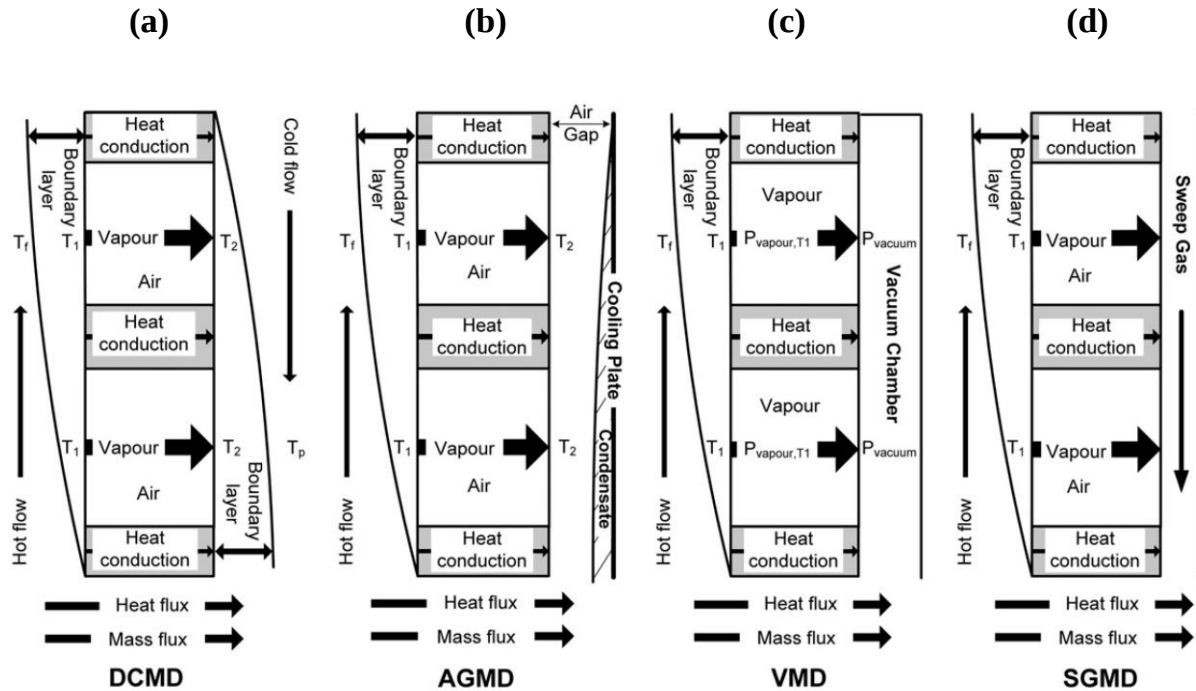


圖 3.9、薄膜蒸餾種類 (Jianhua Zhang et al., 2013)

3.3.2、薄膜蒸餾之優點

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

1. 低溫：

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

2. 低壓：

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

3. 高阻擋率：

由於薄膜之疏水特性，只有之氣態分子可以通過薄膜通道，因此若應用於例



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

如海水淡化理論上可以得到高純度之純水。

4.設備費用低：

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

3.3.3、影響薄膜蒸餾之因素

薄膜特性、流體特性及模組設計為影響薄膜蒸餾之主要因素，分述如下：

3.3.3.1 薄膜特性之影響

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

1. 膜材質之特性

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

2. 膜的抗潤濕特性

膜的濕潤是指溶液進入了薄膜之孔道中或者是蒸氣於孔道中冷凝造成降低



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

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

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

P_{liquid} ：進料液端壓力 (Pa)

P_{vapor} ：膜孔內蒸氣壓力 (Pa)

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

γ_l ：液體之表面張力 (N/m)

θ ：膜與液體之接觸角

r_{max} ：最大膜孔半徑 (m)

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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

表 3.5、常用 MD 膜聚合物材料之理化特性

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

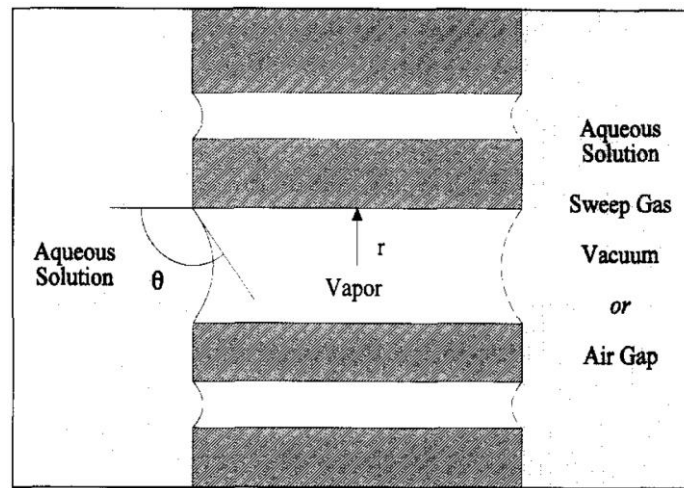


圖 3.10、薄膜蒸餾之氣液介面示意圖 (Lawson and Lloyd, 1997)

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

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

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



3. 膜孔徑大小與孔徑分佈

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

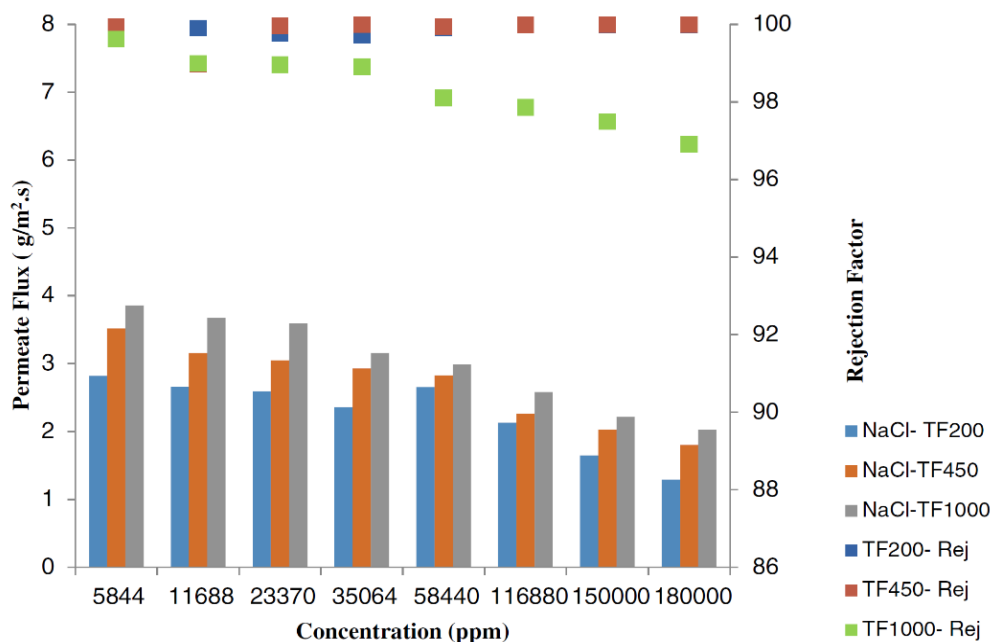


圖 3.11、不同膜孔徑之通量及鹽阻率 (Abdullah Alkhudhiri, Nidal Hilal, 2016)

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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

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

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

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

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

$d_{p,mean}$ ：膜孔之幾何平均孔徑 (nm)

σ_g ：膜孔之幾何標準偏差

4. 薄膜厚度

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

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

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

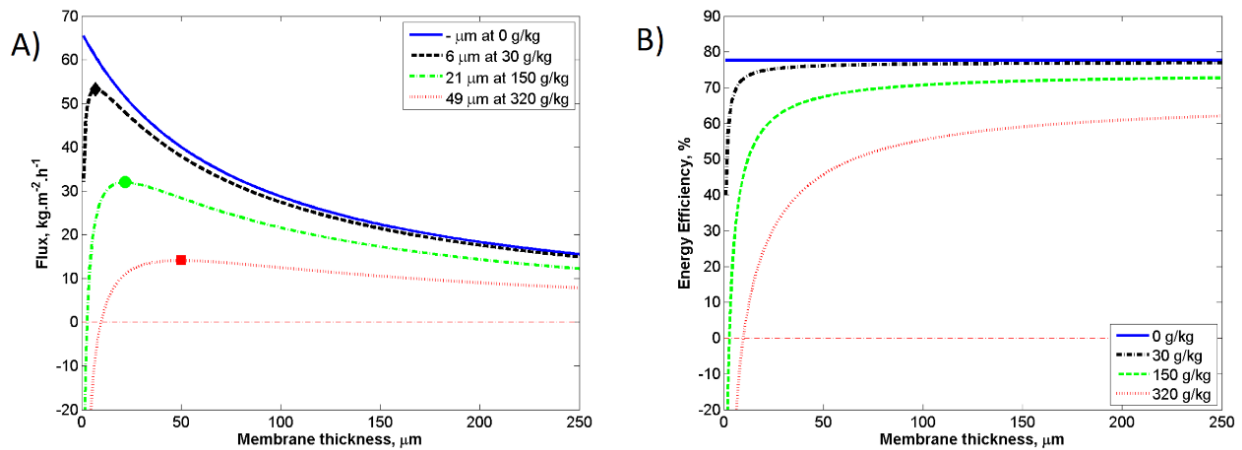


圖 3.12、DCMD 於不同膜厚之之通量及能源效率關係圖 (Eykens,L.等人 2016)

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

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

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

* h is the heat transfer coefficient of the feed channel



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

5. 薄膜孔隙度 Porosity

一般市售薄膜之孔隙度介於 35%~85% 薄膜，近年發展出電紡絲 (electrospinning) 技術可將孔細度提升至 90%，而孔隙度被認為是影響薄膜蒸餾特性之最要參數，具有愈高的孔隙度的薄膜有愈高之質傳截面積，有助於提高質傳通量，另外由於薄膜高分子材料之熱傳導係數一般介於 $0.1-0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，而空氣與水蒸汽之熱傳導係數相對低許多，如表 3.8 所示，因此高孔隙度表示薄膜具有更多空氣與水蒸氣可有效降低薄膜之熱傳損失，能源效率表現更好。

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

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

6. 薄膜彎曲度 Tortuosity

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

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

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

7. 薄膜之熱傳導係數 Thermal Conductivity, k_m

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

薄膜之熱傳係數可藉由實驗檢測也可利用數學模型估計，常用之估計熱傳係數之數學模式有以下幾種，其中 Isostrain 較常使用。Hitsov, I. 等人【2016】等人則認為多微孔薄膜之熱傳係數檢測困難且如何選用適當之數學模型用也尚不明



確，因此在開發 MD 模型時將熱傳係數當作一個校正參數即可。

數學模型

方程式

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

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

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

ε 薄膜孔隙度

k_s 膜材之熱傳係數

k_g 空氣之熱傳係數

8. 薄膜之支撐層特性

薄膜因應不同之進料液應有一最適之薄膜厚度，整體而言薄膜愈薄則通量愈高，然而愈薄則薄膜之機械應力的穩定性相對降低，造成薄膜缺陷之風險也跟著提高，Dow, N 等人【2008】於測試 MD 處理含鹵廢水時使用未具支撐層之平板膜測試時，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 $1\mu\text{m}$ ，因此其 LEPw 值相對低，一般認為在薄膜之操作過程中會將此疏水性之支撐層濕潤，另外也有人利用共擠出紡絲工藝 co-extrusion spinning process 製作疏水親水複合膜用該親水性層來做為支撐層，不管支撐層是由疏水或親水性層所構成，其目的主要除了要增加膜之機械強度之外，依照薄膜蒸餾之原理此支撐層必須盡量減少質傳之阻力以維持通量，Zhang, J. 等人【2010】認為支撐層之開放性以及幾何結構對薄膜之滲透通量的影響很重要，其重要性甚至不亞於薄膜之孔隙度與膜孔等因素，如圖 3.13 不同型式支撐層與活性層掃描式電子顯微照片【Zhang, J. et al. 2010】。



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

表 3.8、空氣與水蒸汽之熱傳係數

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

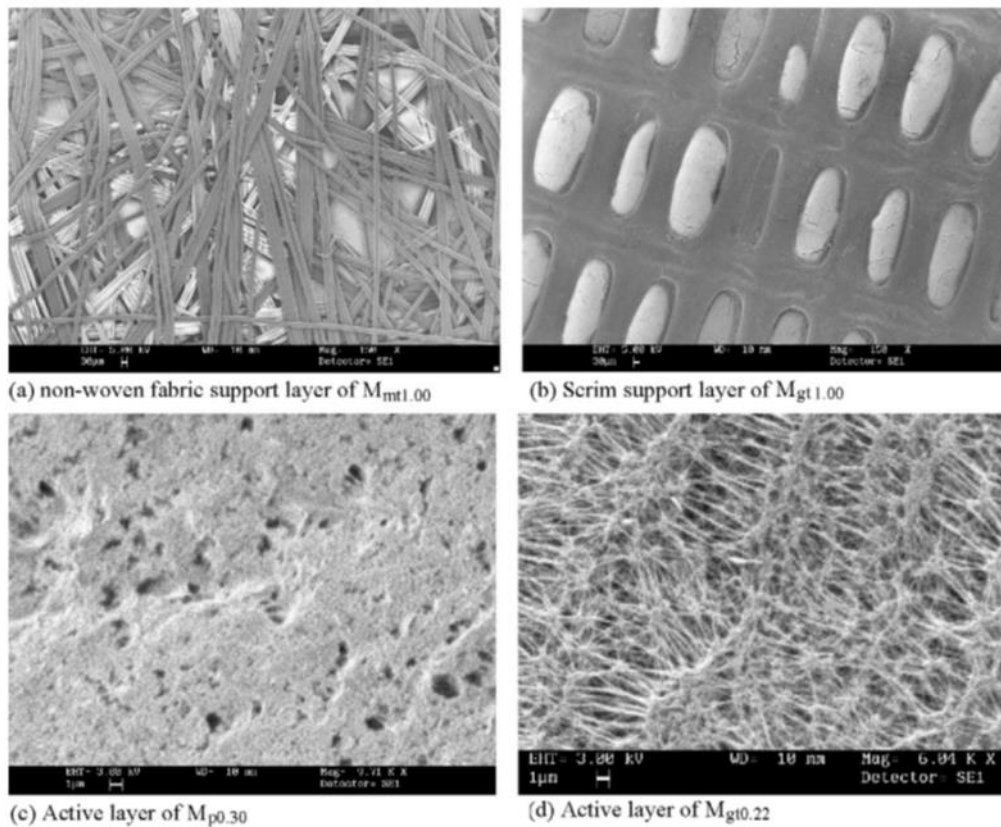


圖 3.13、不同型式支撐層與活性層掃描式電子字顯微照片【Zhang, J. et al. 2010】



9. 膜組之型式

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

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

捲式膜(Spiral wound membrane)：捲式膜系將平板膜與間隔層捲繞並透過中心滲透端收集管收集，進料端以掃流之方式進入間隔層流過薄膜表面，滲透端則通過薄膜進入冷端間隔層流入中心滲透端收集管，捲式膜由於具有高之填充密度因此單位容積所能容納薄膜面積較高。

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

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

3.3.3.2 流體特性之影響

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

開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

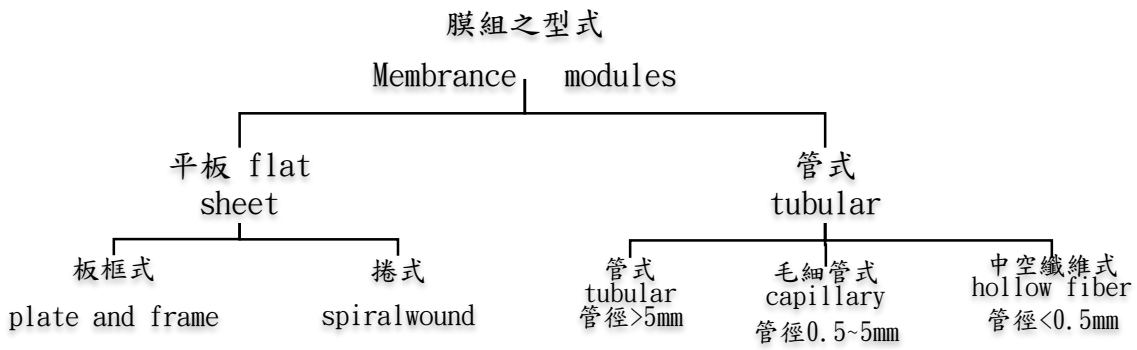
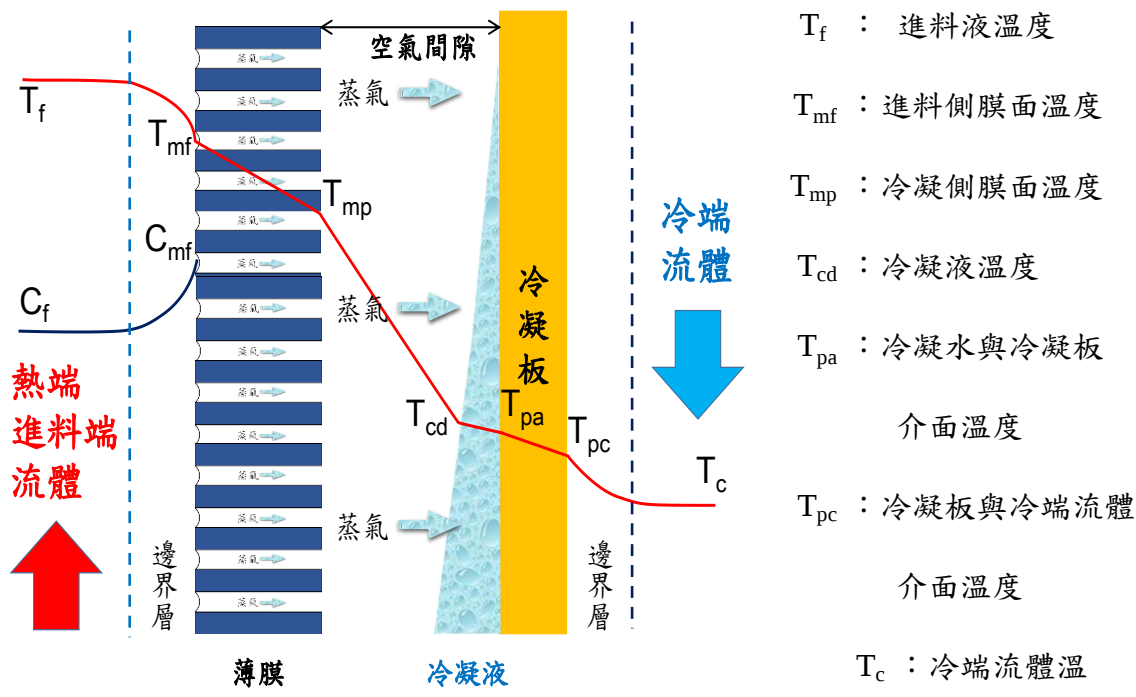


圖 3.14、膜組之型態與架構



度

圖 3.15、氣隔式薄膜蒸餾極化現象示意圖



1. 溫度極化(temperature polarization)

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

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

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

2. 濃度極化 (Concentration Polarization)

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

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

式中

C_{mf} 進料側膜面溶質濃度

C_f 進料液溶質濃度

3. 熱進料端流體溫度、濃度對滲透通量之影響



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

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

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

式中

P^0 純水於溫度 T 時之飽和蒸氣壓(Pa)

T 純水之溫度(K)

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

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

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

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

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

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

4. 流速對滲透通量之影響

由於溫度極化及濃度極化之效應會降低薄膜之滲透通量，因此若能提高進料端與滲透端之流速理論上應可降低邊界層之影響，A. Khalifa 等人【2015】詳細測試了不同熱進流端流速與滲透端冷卻液流速對 AGMD 之滲透通量之影響，結果如圖 3.15 所示。圖 3.16 a 表示進料溫度對於不同進料流量對滲透通量的影響。可以看出滲透通量隨進料流量之增加而增加。認為增加熱端進料流量將提高進料流動通道的紊流水準，因此增加了進料邊界層中的熱傳係數並降低了溫度極化和濃



度極化之影響。該研究中當進料量由 1L/min 提升至 5L/min 時，滲透通量在進料液溫度為 80°C 的滲透通量增加 32% (71.1 kg/m².hr)。該實驗是於 AGMD 條件下進料端溶液為含有 75mg/L 溶解固體物之純水，冷端冷卻水溫為 20°C，冷卻水流量為 3L/min，空氣間隙寬度為 3mm 使用孔徑為 0.45 μm 之 PTFE 薄膜。

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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

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

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

熱端渠道屬於紊流狀態。式中

V 平均流速為 (m/sec)

D 特徵尺寸 (m)

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

5. AGMD 空氣間隙寬度之影響

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

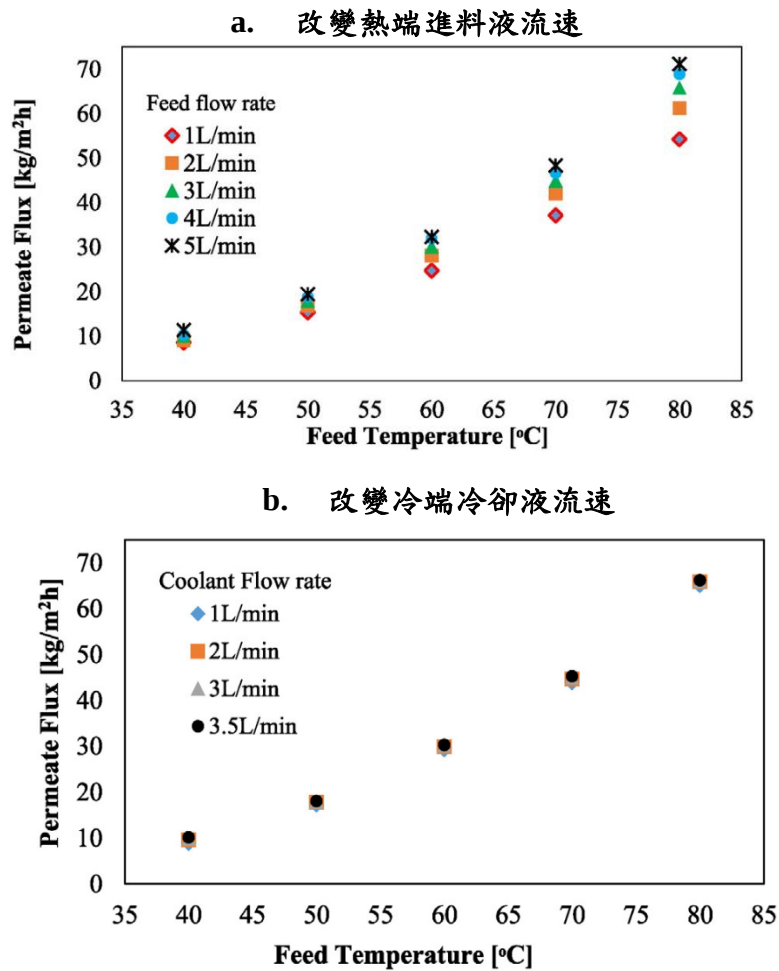


圖 3.16、流速對氣隔式薄膜蒸餾之影響 【A. Khalifa 等人 2015】

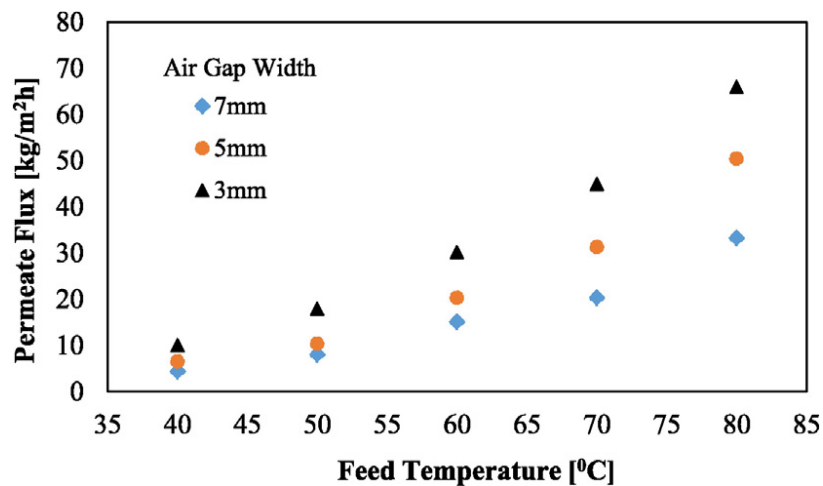


圖 3.17、空氣間隙寬度對薄膜蒸餾之影響 【A. Khalifa 等人 2015】



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

3.3.4、質傳理論

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

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

J_v 滲透通量 permeate flux (kg/m²s)

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

P_{mf} 熱進料端溶液之蒸氣壓 (Pa)

P_{mp} 滲透冷凝液端之蒸氣壓 (Pa)

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

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

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

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

在含有水蒸氣與空氣兩種混合流體中水蒸氣分子之平均自由徑 λ 【Phattaranawik, J. 等人 2003 及 Lihua Zhao 等人 2015 及 Kai Yu Wang 等人 2009】可以下式表示：

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

式中

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

P_T 系統之絕對壓力 (Pa) 一大氣壓時為 1.013×10^5 Pa

T 薄膜之平均溫度 (K)

π 圓周率3.14159

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



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

m_w 水蒸氣分子之分子量 18.02 g/mol

m_a 空氣分子之分子量 28.96 g/mol

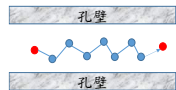
由上式可求得一大氣壓及不同溫度條件下水蒸氣分子之平均自由徑與 k_n 如表 3.9 所示，使用平均膜孔大小為 $0.2\mu\text{m}$ 其 k_n 介於 0.55~0.58。

依照眾多學者研究 MD 之典型擴散機制可區分為表 3.10。當 $k_n > 10$ 時【Jingcheng Cai 等 2017 及 Kai Yu Wang 等 2009】，也有許多學者以當 $k_n > 1$ 表示即屬於努森擴散【Lihua Zhao 等 2015】，表示氣體分子平均自由徑遠大於膜孔孔徑，因此分子擴散時撞及薄膜微孔孔壁之機率遠大於氣體分子間之碰撞，稱為努森擴散 Knudsen diffusion，努森擴散發生在系統壓力較低或薄膜微孔之孔徑較小時，而此時質傳係數 mass transfer coefficient B_m 將由努森擴散之質傳係數 B_m^k 主導，以下式表示：

表 3.9、水蒸氣分子之平均自由徑與 k_n

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

表 3.10、典型 MD 擴散型態與機制

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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

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

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

ε 薄膜孔隙度 porosity

τ 薄膜彎曲度 tortuosity

d_p 平均膜孔直徑 membrane pore diameter (m)

m_w 水蒸氣分子之分子量 g/mol

δ 薄膜厚度 membrane thickness (m)

R 理想氣體常數 8.3144 (J/K/mol)

T 膜孔內平均溫度 (K)

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

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

式中

B_m^{MD} 分子擴散之質傳係數 ($\text{g/m}^2/\text{s}/\text{Pa}$)

P_a 膜孔內空氣壓力 (Pa)

P 膜孔內之總壓力(等於空氣分壓與水蒸氣分壓之合) (Pa)

D_{wa} 蒸氣分子於空氣中之擴散係數



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

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

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

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

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

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

其中 P_{mf} 為進料端薄膜表面之水蒸氣壓 (Pa)

P_{mp} 為滲透端薄膜表面之水蒸氣壓 (Pa)

J_v 質傳 $\text{g/m}^2/\text{s}$

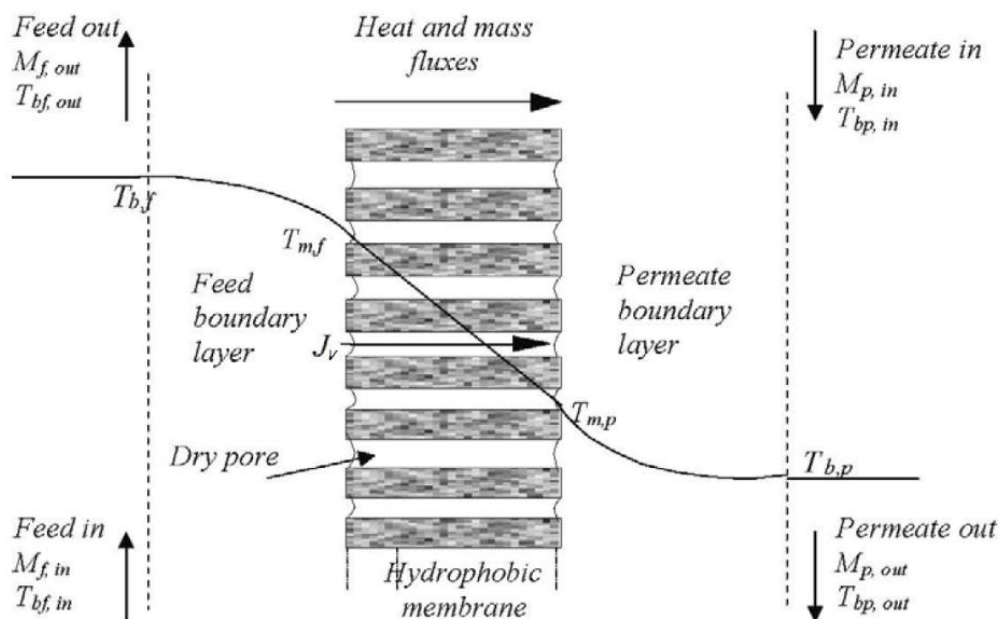


圖 3.18、直接接觸式薄膜蒸餾質傳示意圖【M Qtaishat 等人 2008】



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

以空氣間隙式薄膜蒸餾 AGMD 系統而言，如圖 3.7 所示，除了應考量蒸氣分子通過薄膜之質傳阻力外，也需考量冷端蒸氣分子跨過空氣間隙並冷凝於冷凝板表面之質傳阻力，於冷端之質傳機制可視為分子擴散 Molecular diffusion，經 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 AGMD 之質傳機制設為蒸氣分子通過薄膜與空氣間隙之分子擴散機制，並用一個質傳係數表示，Khayet, M 等【2011】、A. Khalifa 等【2015】及 MQtaishat 等人【2008】提出總質傳係數 B_{agmd} 可以下式表示：

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

式中

b 冷凝端空氣間隙之寬度 (m)

$(P_a)_{ln}$ 於膜兩側空氣壓力之對數平均值 (Pa)

其中

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

式中

P_{cd} 為滲透端冷凝水表面之水蒸氣壓 (Pa)

故空氣間隙式薄膜蒸餾 AGMD 滲透通量 J_v 為：

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

以上我們了解到，質傳係數與擴散機制有關，也有學者結合各種傳輸機制並建立各種半經驗公式之滲透通量數學模型，例如 Dusty Gas 通量模型 (DGM)—Mason 等人【1983】所發展、Knudsen-molecular diffusion-Poiseuille transition (KMPT) 通量模型及 Knudsen flow Molecular Transition (KMT) 通量模型—Lawson 等人所發展，其中 Dusty Gas 模型常被用於 MD 通量之估計，Dusty Gas 模型結合努森擴散、分子擴散、波蘇拉流 (Poiseuille flow) 或稱 viscous flow Hadi Attiaa 等人【2017】、表面擴散 (Surface diffusion) 傳輸機制，以更完整之傳輸機制建立通量模型。其中波蘇拉流 (Poiseuille flow) 表示膜孔處於脫氣系統中，膜孔於沒有充滿空氣之情況下，當 $k_n < 0.01$ 時，蒸氣分子與蒸氣分子之碰撞佔主導地位，其中蒸氣分子表現出由壓力梯度所驅動



的連續流體狀態，而表面擴散(Surface diffusion)是指氣體分子延著膜孔壁表面移動，Lawson 及 Lloyd 【1997】認為，由於 MD 膜孔之表面積相對於膜體積之比例低，於 MD 之應用中表面擴散(Surface diffusion)之機制可以忽略，另外 Hadi Attia 等人²¹也提到於建構 MD 之質傳模型時，波蘇拉流機制(Poiseuille flow)及表面擴散(Surface diffusion)機制不顯著。

Dusty Gas 通量模型 J_{DGM} 以下式表示：

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

式中 J_{MD} ：表示以分子擴散為主之質傳通量

J_K ：表示以努森擴散為主之質傳通量

J_P ：表示以波蘇拉流為主之質傳通量

其中

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

式中

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

ΔP ：於 AGMD 中以 $(P_{mf} - P_{cd})$ 表示

KMPT 通量模型 J_{KMPT} 以下式表示：

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

KMT 通量模型 J_{KMT} 以下式表示：

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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

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

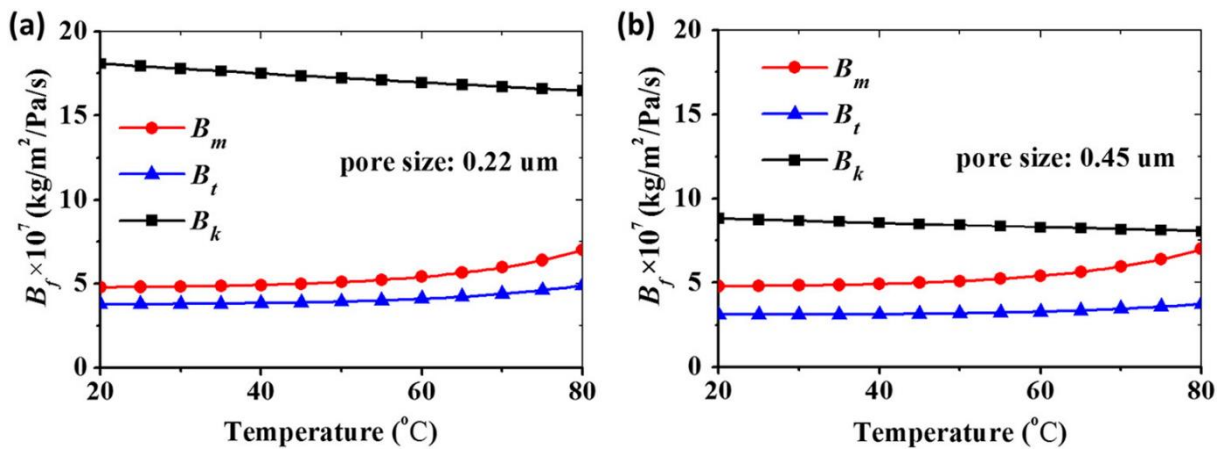


圖 3.19、不同模式理論質傳係數與溫度之關係 【Jingcheng Cai 等人 2017】

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



綜合以上質傳理論可知，何種質傳機制佔主導地位存在不確定性，實際狀況下各種質傳機制皆可能發生，然而由最基本之通量公式 $J_v = B_m (P_{mf} - P_{mp})$ 及 Jingcheng Cai¹⁶ 等人之研究，在確定膜與模組型式後影響值傳通量之主要變數為 MD 操作溫度，因此本研究方向欲利用實驗計劃法探討於 AGMD 之操作模式下，固定冷端冷凝液溫度於 20°C 之條件，探討熱端進流液於不同之進料溫度(50°C~70°C)及不同之含鹽量以及不同之熱端與冷端進流流率條件下，是否可以建立一個可以準確預估滲透通量之回歸模型，並探討該通量模型與理論模型之差異，另外利用該模型進行實際某化工業染料製程廢水之 AGMD 測試，探討該製程利用 AGMD 進行水回收之產水之質與量，以做為水回收技術之參考。

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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益



四、研究方法與過程

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。因此，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，提出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。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，實驗將分成四個部分進行：（1）前處理設備之建置（2）探討前處理設備對於薄膜蒸餾結垢影響（3）不同溫度對於重金屬去除率影響（4）不同通量對於重金屬去除率影響。最終綜合評估模組參數，及運行綜合效率評估，未來另將搭配物聯網技術進行相關整治成效進行即時監測，使其具有商業化、多功能化應用價值。



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

4.1、研究方法

第一部分：研究架構

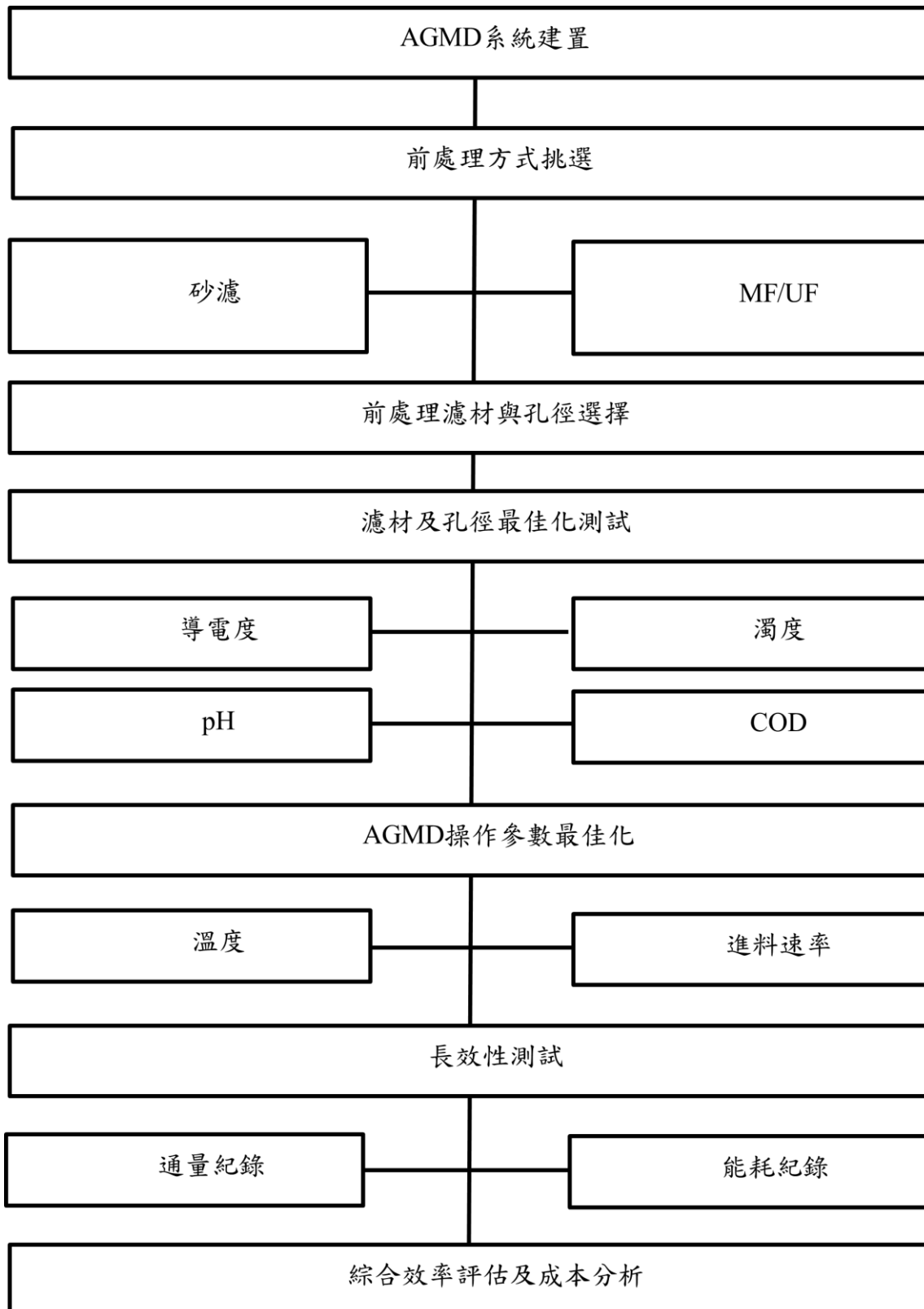


圖 4.1、研究架構



第二部分：設備建置

本團隊依據現有的氣體分隔式薄膜蒸餾系統(AGMD)，針對進流水利用砂濾及UF進行前處理，以降低薄膜結垢之情況發生，並改善處理效率，其處理流程如圖 4.2 所示：

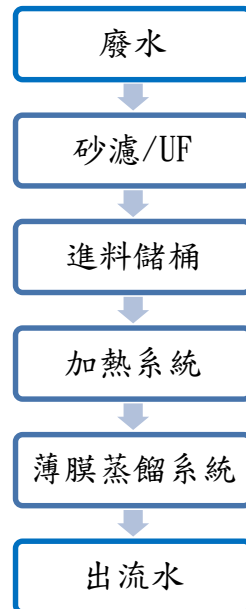


圖 4.2、MD 串聯模組處理流程圖

本實驗室氣體分隔式薄膜蒸餾系統(AGMD)模組熱端由 6L 白鐵鍋之恆溫水槽控溫以控制進料液溫度，用蠕動泵為熱端進料泵，熱端管線面積確定進流量，由熱端壓力表及溫度感應器記錄壓力及溫度，經 AGMD 板框模組熱出流處亦設溫度感測器以記錄熱出口溫度，最後經管線回到 6L 白鐵鍋，冷端由另一組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 4.3 所示，規格分述如下。



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

AGMD 膜組使用平板式板框，熱端板框與冷端板框採用 POM 材料製作，水流通道中散佈直徑 3mm 與高度 3mm 之圓柱型凸起，以提升渠道擾流及作為隔網之支撐，冷凝鋼板之空氣間隙依不同厚度之間隔網(0.6mm、0.9mm、1.1mm) 可進行調整，模組之薄膜有效面積為 0.0105m^2 。板框模組具備矽膠圈以防止洩漏，模組之組合方式由後至前之順序為冷端板框、冷凝鋼板、調整空氣間隙用薄鋼板、空氣間隙間隔網、薄膜(薄膜方向為疏水層面向熱端進流)、熱端板框，組立圖如圖 4.4 所示，冷、熱端冷水板規格如圖 4.5 所示。薄膜由疏水和親水兩面組成，材質為摻雜 PTFE/PP，其特點如下：孔徑 $0.17\mu\text{m}$ 、孔隙率 85%、活動層厚度 $36\mu\text{m}$ 、支撐層摩擦 $177\mu\text{m}$ 、總膜厚 $213\mu\text{m}$ 、接觸角 120° 。

本團隊將污染水經前處理後，進入進料儲桶，以加熱器加熱進料端溫度，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、含鉛與含鎳污染水測試，後續採取實廠含重金屬污染水進行試驗。

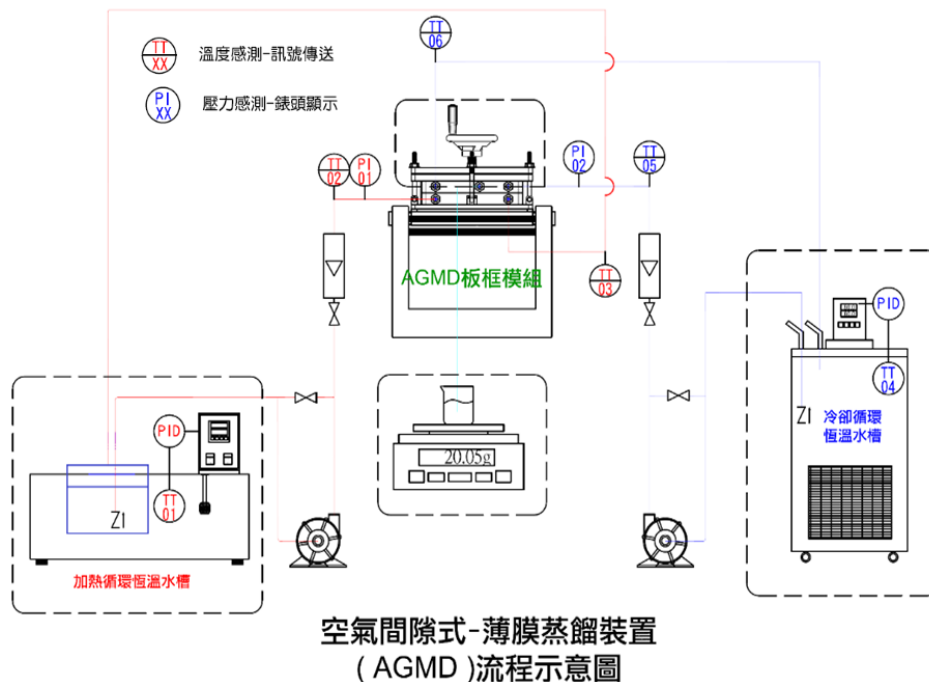


圖 4.3、AGMD 模組架構



圖 4.4、AGMD 模組組立圖

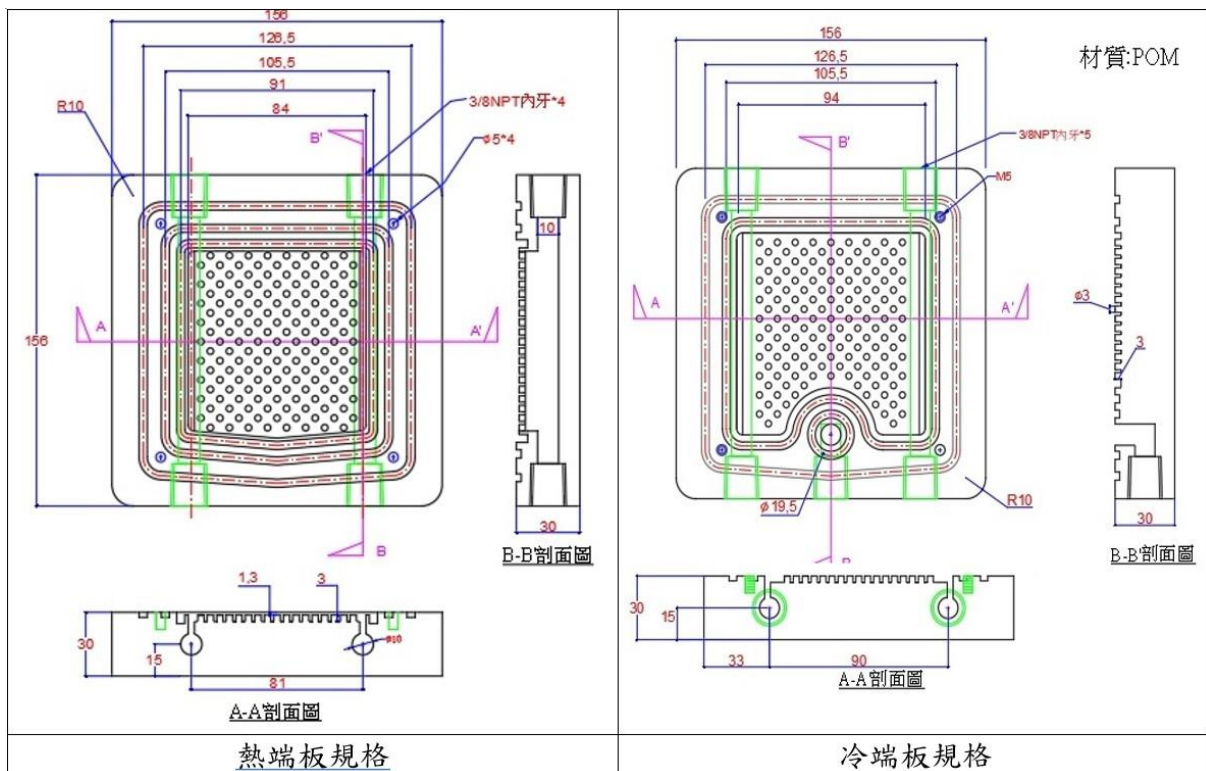


圖 4.5、AGMD 熱、冷端冷水板規格



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

第三部分：探討前處理系統之影響

前處理系統主要為將易造成結垢之前趨物(如顆粒，膠體、聚合物)去除，延緩結垢生成並延長薄膜操作成效。本實驗選定之前處理方式為砂濾及 UF，並測試不同濾材與薄膜對污染水之處理效率。其中砂濾部分係藉由重力沉降的方式將原污染水過濾。本團隊選用六種不同之濾材，分別為：錳砂、無煙煤、石英砂、石榴石、濾石、麥飯石。將濾材填滿過濾容器，將原污染水中容器上放倒入，水樣經由重力沉降的方式通過濾材，並收集下方前處理後之水樣進行分析，如圖 4.6 所示。

UF 膜的部分本團隊挑選用四種不同孔徑的濾膜進行測試，分別為 Mixed Cellulose 0.1、Mixed Cellulose 0.45、PTFE 1.0、Cellulose Acetate 3.0。利用抽氣泵浦讓不同水樣通過濾膜進行過濾。使用設備如圖 4.7 所示。藉由不同濾材測試，找出效果最佳的前處理方式。其實驗步驟如下：

- (1) 經水質試驗確認污染水水質情形。
- (2) 透過不同前處理，確認處理後水質情形。
- (3) 根據結果的反饋，擇定各污染水之最佳前處理方式。
- (4) 將系統運行情況和建議撰寫報告，針對不同前處理之影響因素，進行長效可行的分離測試評估和效能分析。



圖 4.6、本團隊選用之濾材及砂濾測試裝置



圖 4.7、UF 膜過濾測試



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

第三部分：探討溫度之影響

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

- (1) 設定進料液之熱端入口溫度為五個水準，分別為 40°C、50°C、60°C、70°C 及 80°C，冷卻端皆以 20°C。進料量皆為定值
- (2) 利用統計分析工具 Jump4.0 進行模擬。
- (3) 根據結果的反饋，對實驗模組的參數進行不斷優化。
- (4) 將系統運行情況和建議撰寫報告，針對溫度之影響因素，進行長效可行的分離測試評估和效能分析。

第四部分：探討進料量之影響

本團隊接著利用測試之最佳溫度進行改變進料量之變化，求出最佳分離效能：

- (1) 料液之進流量設定為三個水準分別是 2.0L/min、3.0L/min、4.0L/min。
- (2) 利用統計分析工具 Jump4.0 進行模擬。
- (3) 根據結果的反饋，對實驗模組的參數進行不斷優化。
- (4) 將系統運行情況和建議撰寫報告，針對最佳溫度及最佳進料量，進行長效可行的分離測試評估和效能分析。



4.2、工作進度甘特圖

本計畫執行進度如下表

月份 工作項目	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2
1. 模組設計												
2. 不同前處理設備、溫差與通量下重金屬的去除效果												
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%	95%	100%



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益



五、結果與討論

5.1、模擬含鉻地下水測試

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

本研究先以五因子兩水準之解析度 3 之重要因子篩選實驗進行測試如表 5.1，結果顯示在該五因子之高低水準變化條件下只有進料液之鉻濃度以及進料液氯離子濃度為影響重金屬鉻去除率之重要因子，因此再針對進料液鉻濃度以及進料液氯離子濃度分別擴大濃度變化範圍採反應曲面規劃之中央合成設計(Central Composite Design)分別進行以下測試並得到以下結果。

表 5.1、五種實驗因子及高低水準

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

Summary of Fit

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

Analysis of Variance

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

Effect Tests

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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

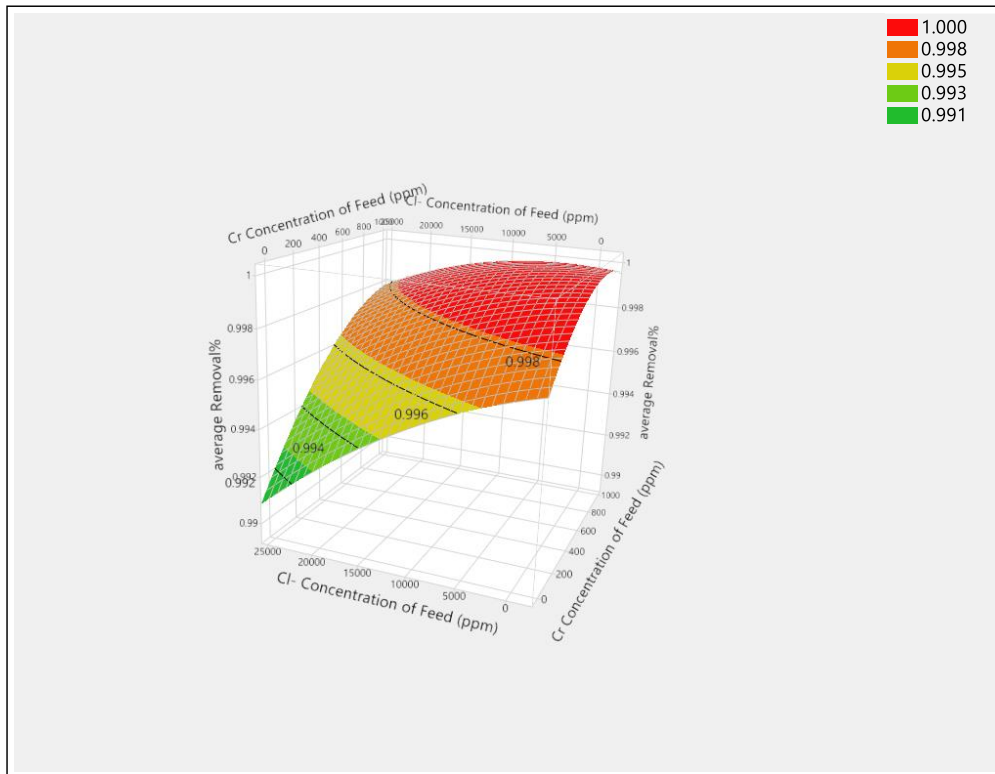


圖 5.1、反應曲面法

由表 5.1 五種實驗因子及高低水準所產生之反應曲面法測試結果如圖 5.1 所示。由圖 5.2 顯示由 JMP 分析系統所設計之實驗條件中，鉻污染水的進料濃度對於去除率之影響比較明顯，因此進一步將進料濃度分為 10mg/L、100mg/L、500mg/L、1000mg/L 進行去除率的比較，發現鉻離子濃度的增加其滲透的鉻濃度會降低，這說明隨著鉻離子濃度的增加，其去除效率亦會有所提升圖 5.23 所示。

進料量為每 2L/min 時，如圖 5.3(左)所示。隨著進料鉻濃度的增加，通過 AGMD 系統後的鉻去除率均可達至 99.95%以上且滲透通量較小，反觀由圖 5.3(右)進料量提升為 4L/min 時期滲透通量較大且較為不穩定。整體而言，滲透通量隨濃度提升而降低，於高濃度且高流速之條件下可發現其去除效率及滲透通量之情形較佳。

由圖 5.2 可發現到由 JMP 分析系統所設計之實驗條件中，其鉻污染水的氯離子濃度對於鉻的去除率之影響為第二顯著，因此進一步將氯離子濃度分為 0mg/L、5000mg/L、10500mg/L、21000mg/L 進行去除率之比較在搭配不同的進料量進行兩種實驗，比較結果如圖 5.4 所示。



結果與討論

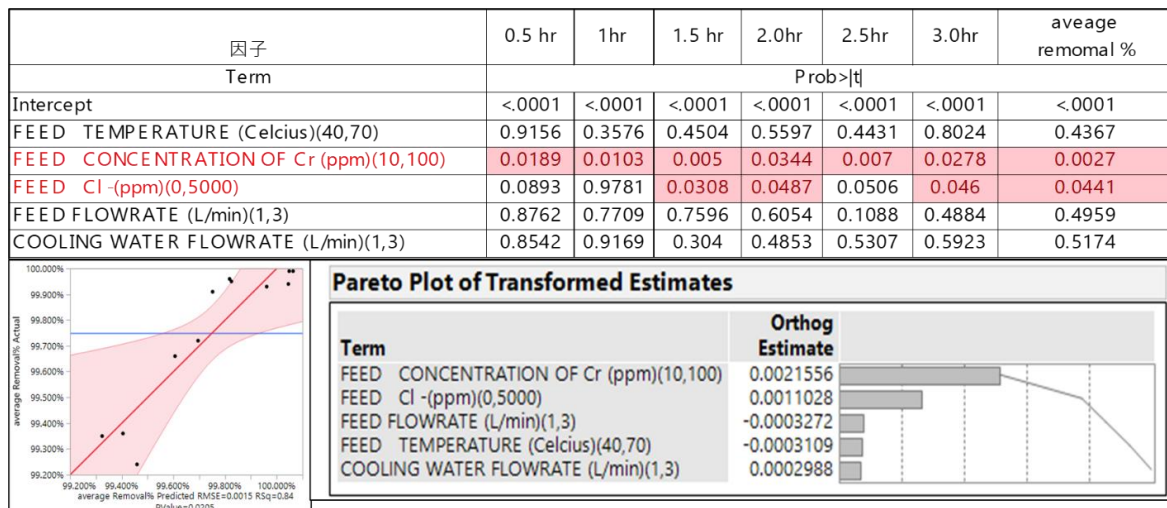


圖 5.2、各階段相關性平均分析

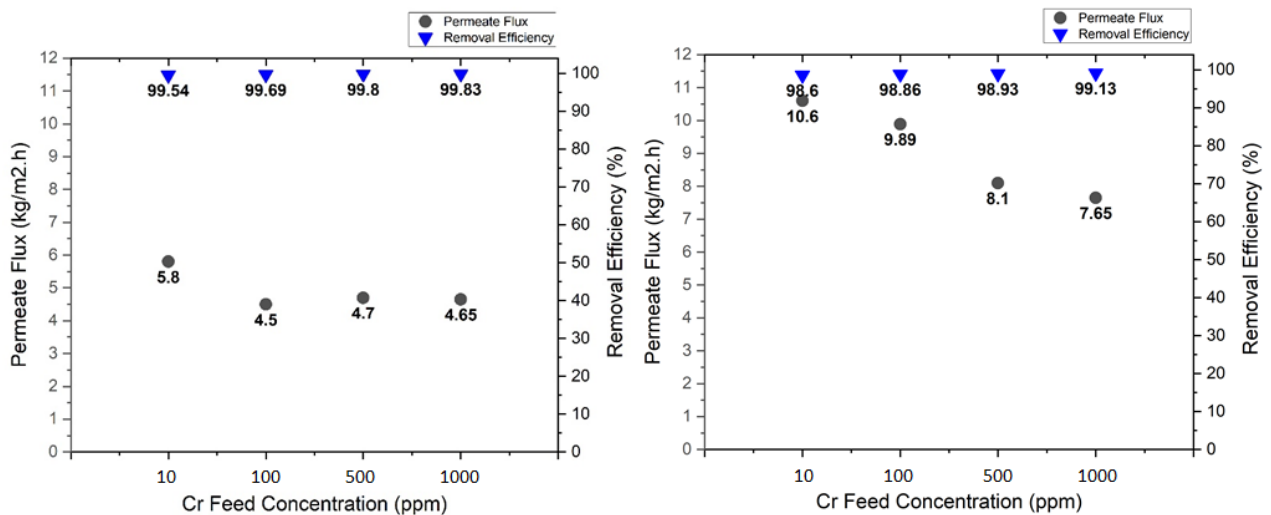


圖 5.3、進料鉻濃度對去除率之影響比較圖(進料速率：左 2L/min、右 4L/min)

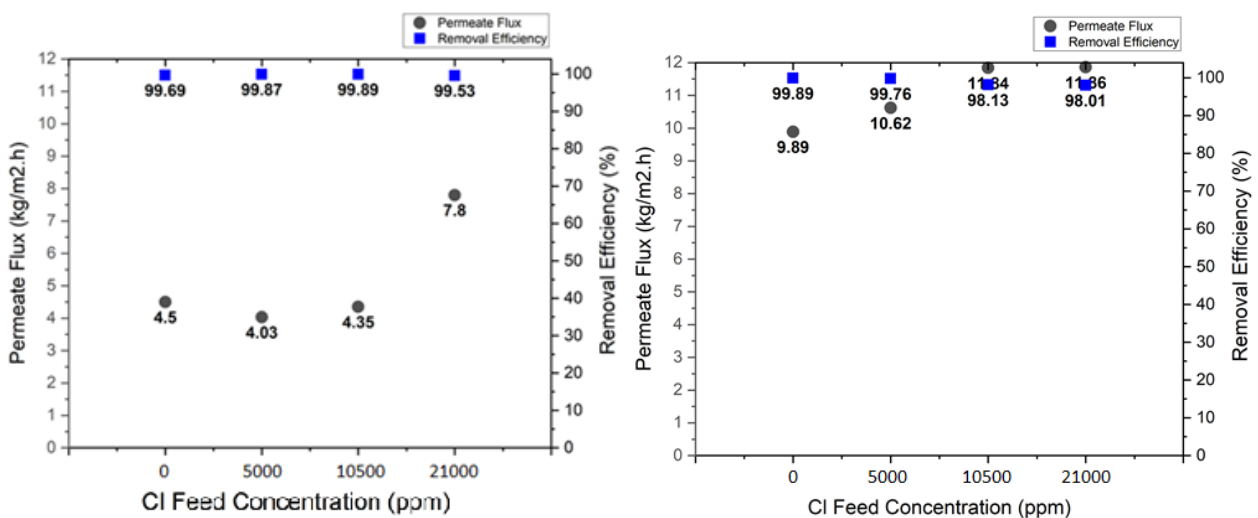


圖 5.4、氯離子濃度對去除率之比較圖(進料速率：左 2L/min、右 4L/min)



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

由圖 5.4 發現氯離子濃度為 0mg/L-5000mg/L 的含鉻污染水通過 AGMD 系統後的鉻去除率略有增加，少量的氯離子能增加膜的表面張力且能抑制鉻滲透到膜中，因此少量的氯離子將有助於去除效率的提升。以 5.4(右)可發現於 10500mg/L-20000mg/L 的氯離子濃度下，由於會使膜表面潤溼因而導致滲透通量的增加，另外由於在高濃度的氯離子操作條件下將會使可能使膜表面產生結垢因而導致膜壽命的縮短。

由 JMP 所設計之實驗數據中均可發現含鉻污染水流入 AGMD 系統後之 30 鐘時的去除率均能達至 99%以上，顯示薄膜蒸餾法(AGMD)對於處理鉻金屬污染物時有相當良好的去除效果。從圖 5.2 可得知於鉻污染水藉由薄膜蒸餾(AGMD)去除鉻之主要變因有進料端之鉻濃度以及氯離子之濃度，因此後續本團隊亦將此兩種變因透過 JMP 系統再次針對進料端之鉻濃度及氯離子濃度進行分析，其餘皆為控制變因如：進料端溫度為 70°C、進料端流量為 2 及 4L/min。根據 Alsahy 等人的研究中指出了氯離子濃度對於膜的影響，當將水溶液中的鹽度提升至 15g/L 時，膜的滲透水量將會降低 4-7%。而當鹽度提升至 >80g/L 時，即會出現滲透通量下降之趨勢。於高濃度中可能會使膜表面產生濃度極化現象從而降低滲透通量。關於 Antoine 的文章中提及，進料溫度的升高使蒸氣壓升高，從而導致驅動力提高。此外，如劉等人報導，在較高的進水溫度下進水將會使黏度降低，因此會導致邊界層厚度變薄和溫度極化係數降低，從而增加了滲透水通量。

透過 JMP 分析高氯離子以及高進流濃度對鉻去除率的影響，結果顯示高氯離子濃度的變化，對於鉻的去除效率影響較大，如圖 5.5 所示。氯離子濃度的影響亦有其平衡點，具數據結果顯示氯離子濃度的影響有一個臨界點，小於臨界點隨著氯離子的增加鉻的去除效率將會提升。然而大於臨界點隨著氯離子濃度的增加，則會降低鉻的去除效率。主要原因可能為少量的氯離子增加了膜的表面張力並且抑制了鉻滲透到膜中，相反，大量的氯離子將會導致沉澱的增加及潤濕膜的可能性，因此鉻反而更容易滲透到膜中，以致於去除鉻的效率下降。

本團隊選擇了五種不同的進料溫度以研究進料溫度對滲透通量和去除效率的影響。於本章中，研究了五種進料溫度（40、50、60、70、80°C）的影響。如圖 5.6 所示。結果表明，當進料溫度從 40°C 升高至 80°C 時其滲透通量亦會隨著溫度的增長而增加。進料溫度的提升會導致許多的水蒸氣壓因此蒸氣壓亦會跟著提升，最終使膜上的傳質驅動力增加。進料溫度的提升將導致滲透通量提高，隨著鉻濃度的增加對傳輸通量而言亦會相對的增加。除此之外，在較高的溫度下進料液的粘度會隨之降低，從而導致邊界層厚度降低且溫度的極化係數更小，進料溫度的增加降低了膜的疏水性，因此對於膜的潤濕性是極有利的。



結果與討論

為了研究進料流量對滲透通量和去除效率的影響，因此選擇了三種不同的進料流量進行實驗，其分別為 2L/min、3 L/min、4L/min。結果顯示，較高的進料流速可以降低膜的結垢率並使通量隨時間的下降速率降低，且進料流量的增加等於雷諾數的增加，將會導致膜進料表面上的厚度的減少，從而改善了通過膜的溫度梯度亦能優化傳熱係數如圖 5.7 所示。

從上述發現單一鉻污染水在 AGMD 中可得到良好的去除效率，因此本團隊想了解含多元金屬之組合污染水在 AGMD 系統下是否會有互相抑制的作用，因此團隊配置含鎳、銅、鉻的組合污染水進行測試，其去除效率如圖 5.8 所示，結果顯示三種金屬於 AGMD 下去除效率接近為百分之百。

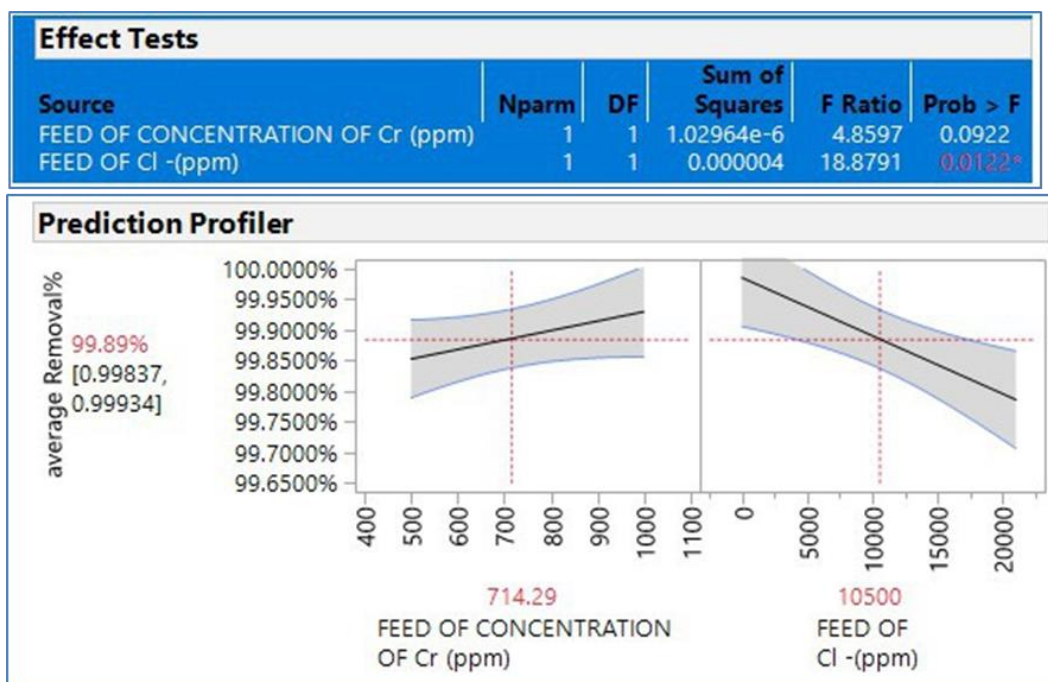


圖 5.5、針對 JMP 系統中的進料端鉻濃度及氯離子濃度對鉻污染水去除效率之關係

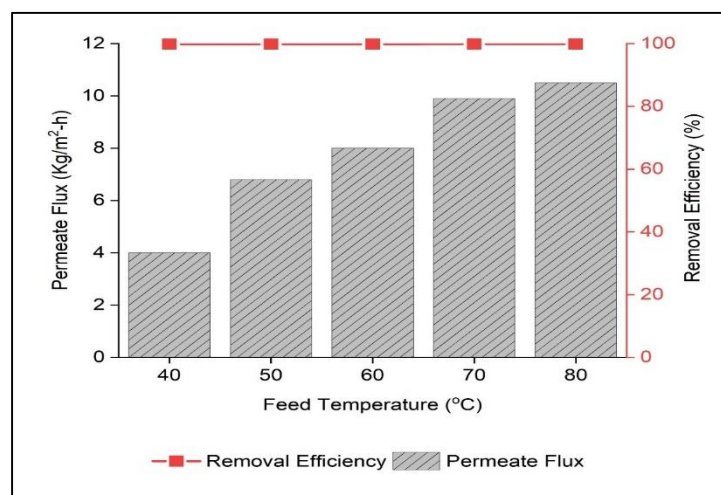


圖 5.6、溫度對進料濃度為 100mg/L 的鉻廢液影響



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

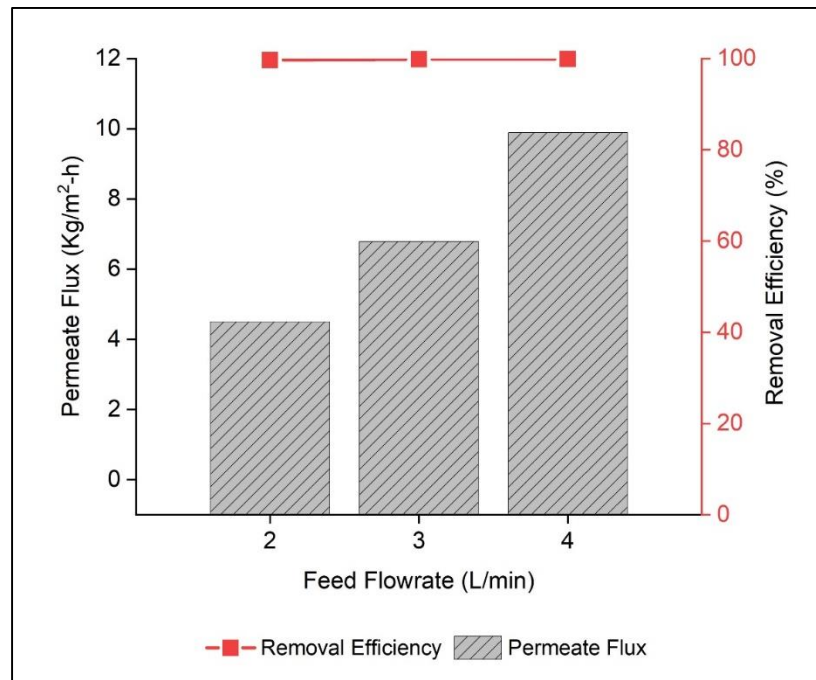


圖 5.7、進料流量的增加對於鉻廢液 100mg/L 影響

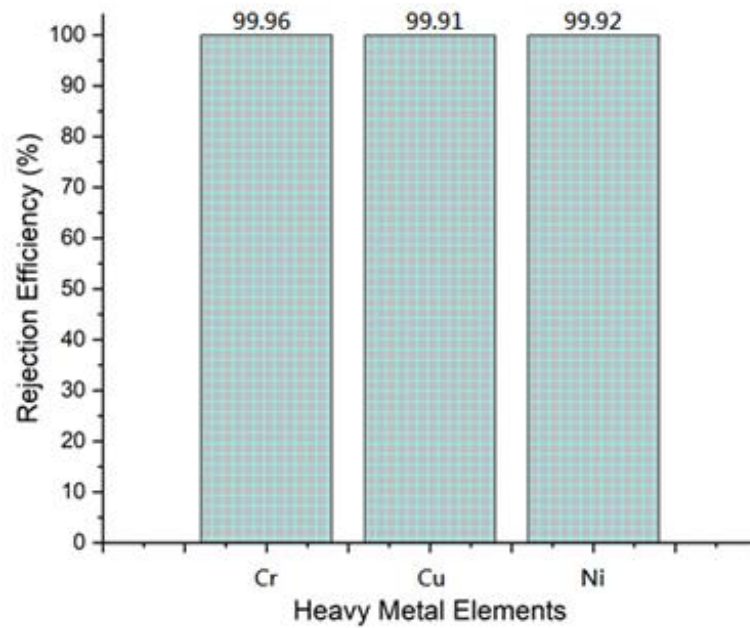


圖 5.8、利用最佳參數對於鎳、銅、鉻等金屬去除效率之顯示



5.2、實廠污染水測試

本模場依據前期補助計畫進行之 AGMD 系統測試狀況，考量薄膜積垢會導致通量降低，進而影響到整體處理效率。因此在進料前，藉由使用砂濾及超濾膜(UF)兩種方式進行前處理，降低薄膜結垢之情況。因考量到實驗室模擬污染水水質複雜程度遠低於實廠廢水之水質，在前處理測試方面皆使用實廠廢水進行測試。本團隊原選定三個不同廠區之含鉻廢水測試，受疫情以及廠區拆遷工程之影響，最終決定於同一廠區取樣，並於實驗室進行鉻濃度的調整，將污染水調整成不同高濃度及低濃度。

5.2.1、前處理最佳濾材種類測試

依據薄膜積垢特性以及對水中鉻離子的去除影響，選定之水質分析測項分別為導電度、pH、濁度以及 COD 四種，其原廢水測得之各項水質如表 5.1 所示。下面將分別對兩種前處理之測試結果進行詳述。

5.2.1.1、砂濾

本團隊選定之砂濾濾材分別為錳砂、無煙煤、石英砂、柘榴石、濾石及麥飯石六種，各濾材分別使用 A~F 代稱，如表 5.2 所示。透過重力沉降的方式使 4 種不同濃度的原廢水通過濾材並分析各項水質。其導電度分析結果如圖 5.7，整體而言，水中導電度經過砂濾後之影響並不大，且各濾材之間差異並不明顯。其中在 19100mg/L 濃度之污染水中，濾材 B(無煙煤)之導電度明顯降低。在其他濃度之測試皆未有此情況，因此推斷為實驗誤差。

污染水經過砂濾處理後之 pH 值如圖 5.8 所示。分析結果顯示，水中 pH 值隨著各濃度升高而降低。污染水為 10mg/L 時，pH 為 8.3；污染水為 19100mg/L 時，pH 值為 2.8。經過砂濾處理後 pH 值大約介於 6~8 之間，在此範圍時，水中鉻離子易於沉降分離，顯示各個濾材皆適合此類污染水之前處理。其中又以 A(錳砂)之 pH 測值最高介於 7.1~8.3 之間。

污染水經砂濾處理後之濁度變化如圖 5.9 所示。低濃度含鉻污染水以 A(錳砂)、B(無煙煤)、E(濾石)、F(麥飯石)效果較佳，而在高濃度 A(錳砂)、B(無煙煤)濁度降低最多。其中 A(錳砂)在所有濃度條件下之處理效果皆略高於 B(無煙煤)。

污染水經砂濾處理後之 COD 變化如圖 5.10 所示。當污染水濃度為 10mg/L 時，各濾材之 COD 濃度差異不大，其中 E(濾石)測得之 COD 濃度最低為 93mg/L。污染水濃度為 151mg/L、8960mg/L 時，可明顯看出 A(錳砂)之 COD 濃度下降最多，在 151mg/L 時 A(錳砂)的 COD 濃度為 90mg/L，而在 8960mg/L 時，A(錳砂)的 COD 濃度為 99mg/L。污染水濃度為 19100mg/L 的狀況下，COD 濃度以 A(錳砂)最低，但各濾材間僅有些微



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

差異。

經由上述各項水質分析結果，發現在砂濾濾材部分，以 A(錳砂)之整體表現最佳。在各個濃度的污染水前處理測試中，皆有良好的效果。B(無煙煤)的整體效果僅次於 A(錳砂)。

表 5.1、實廠廢水水質

廢水鉻濃度 水質測項	10mg/L	151mg/L	8960mg/L	19100mg/L
導電度 μS/cm	2.22	9.18	871.00	1563.00
pH	8.3	6.7	4.0	2.8
濁度 NTU	0.36	1.55	5.03	209.00
COD mg/L	115.8	126.9	142.2	464.6

表 5.2、砂濾濾材及經砂濾後之污染水水質

砂濾濾材	錳砂	無煙煤	石英砂	柘榴石	濾石	麥飯石
代號	A	B	C	D	E	F



結果與討論

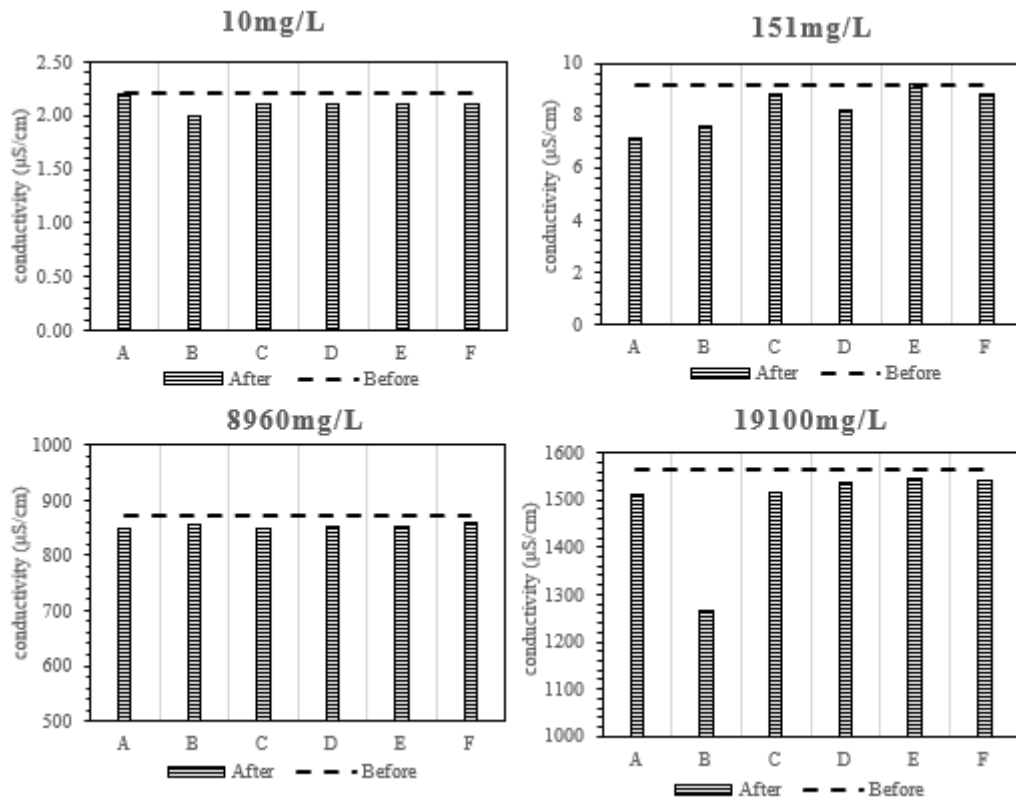


圖 5.7、不同濾材對導電度之影響

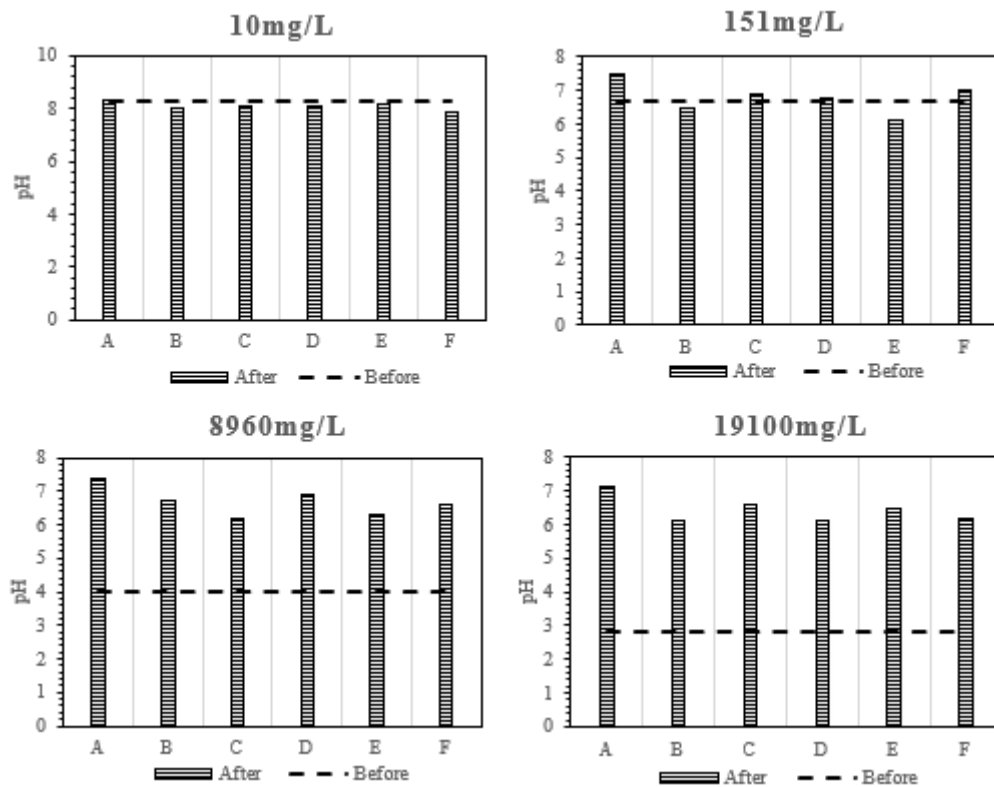


圖 5.8、不同濾材對 pH 之影響



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

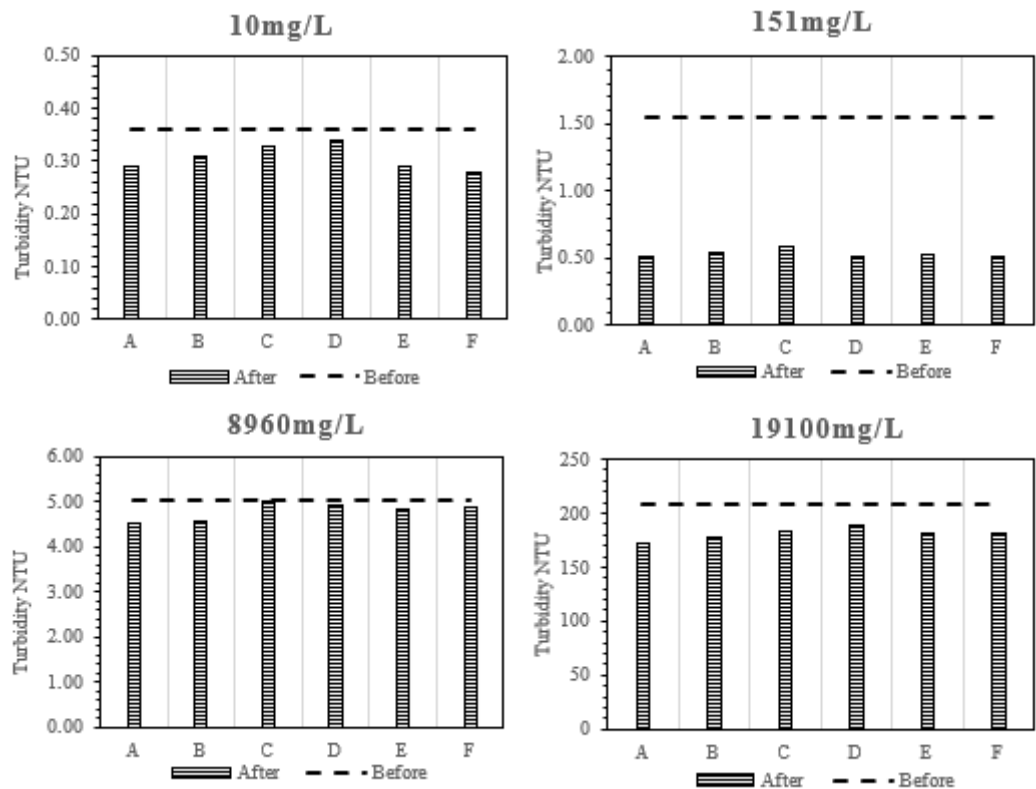


圖 5.9、不同濾材對濁度之影響

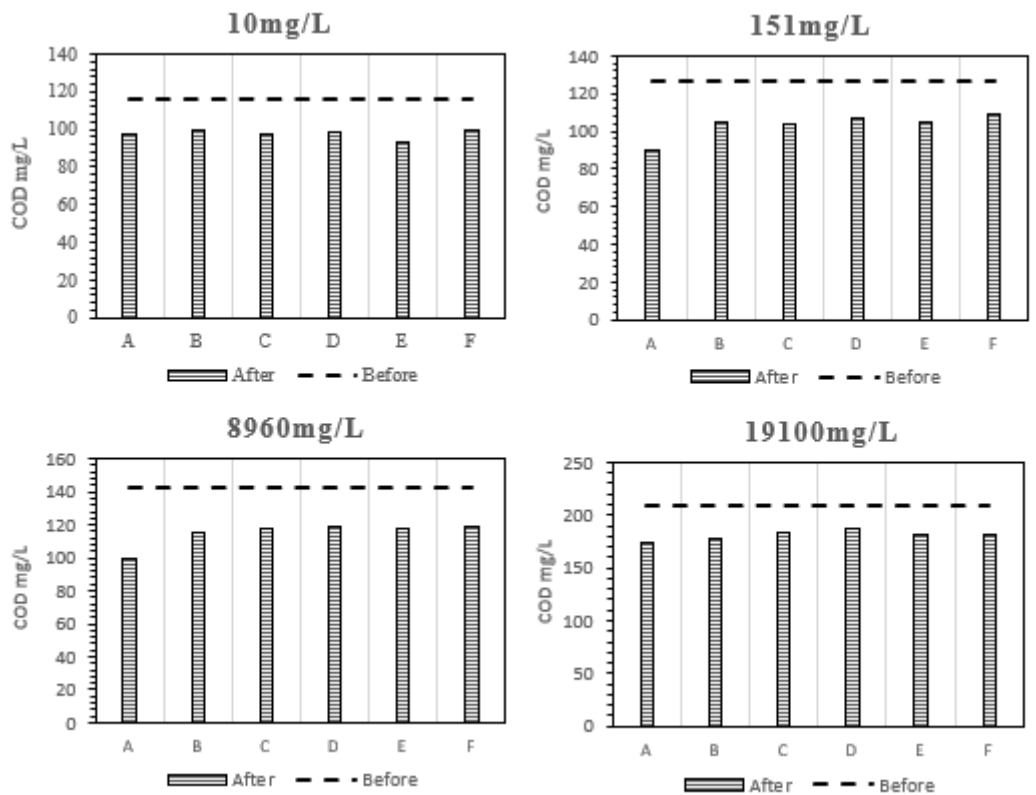


圖 5.10、不同濾材對 COD 之影響



5.2.1.2、超濾膜(UF)

本團隊選定之四種不同孔徑之 UF 膜進行測試，其孔徑分別為 0.1 μ m、0.45 μ m、1 μ m 及 3 μ m，透過抽氣方式使 4 種不同濃度的污染水通過 UF 膜並分析各項水質。其污染水水質可參考表 5.1。

污染水經過濾後之導電度分析結果如圖 5.11 所示，從圖中可發現，在污染水濃度為 10mg/L、151mg/L、8960mg/L 時，薄膜孔徑越小，過濾後之導電度濃度亦越低。而在濃度為 19100mg/L 時，則是以孔徑較大之薄膜有較好的表現。

pH 變化處理前後變化如圖 5.12，污染水濃度由低到高之 pH 值分別為 8.3、6.7、4.0、2.8。經不同孔徑之濾膜過濾後，pH 值範圍在 6~8 之間，此範圍有利於水中鉻離子去除，各種孔徑的濾膜皆適用於處理此類污染水。

經由不同孔徑之薄膜過濾污染水，其濁度變化如圖 5.13 所示。從圖中可看出不同濃度的污染水經過濾後，以 0.1 μ m 的薄膜測得的濁度較其他孔徑略低，不過不同孔徑的薄膜處理效果差異並不大。

針對過濾後之污染水進行 COD 濃度分析，分析結果如圖 5.14 所示。從圖中可以看出，各種孔徑的薄膜對於低濃度污染水之 COD 去除效果皆非常良好，而在高濃度污染水中，所有薄膜對於 COD 之去除效果明顯降低。比較不同孔徑間薄膜去除效果差異，以 0.1 μ m 之薄膜整體表現最佳。

整體而言，薄膜孔徑越小對於前處理之效果越佳，但考量到高濃度污染水易使薄膜阻塞之情況，在處理高濃度污染水時可考慮選用孔徑為 1 μ m 或 3 μ m 之薄膜。



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

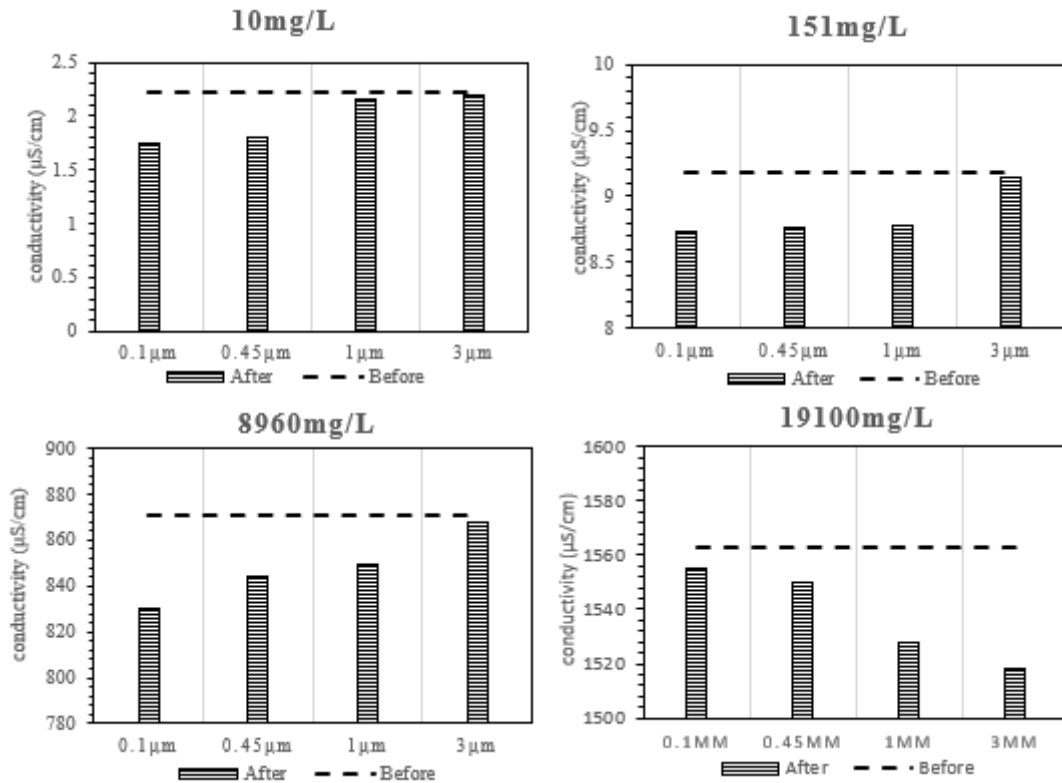


圖 5.11、經不同孔徑 UF 處理後導電度之差異

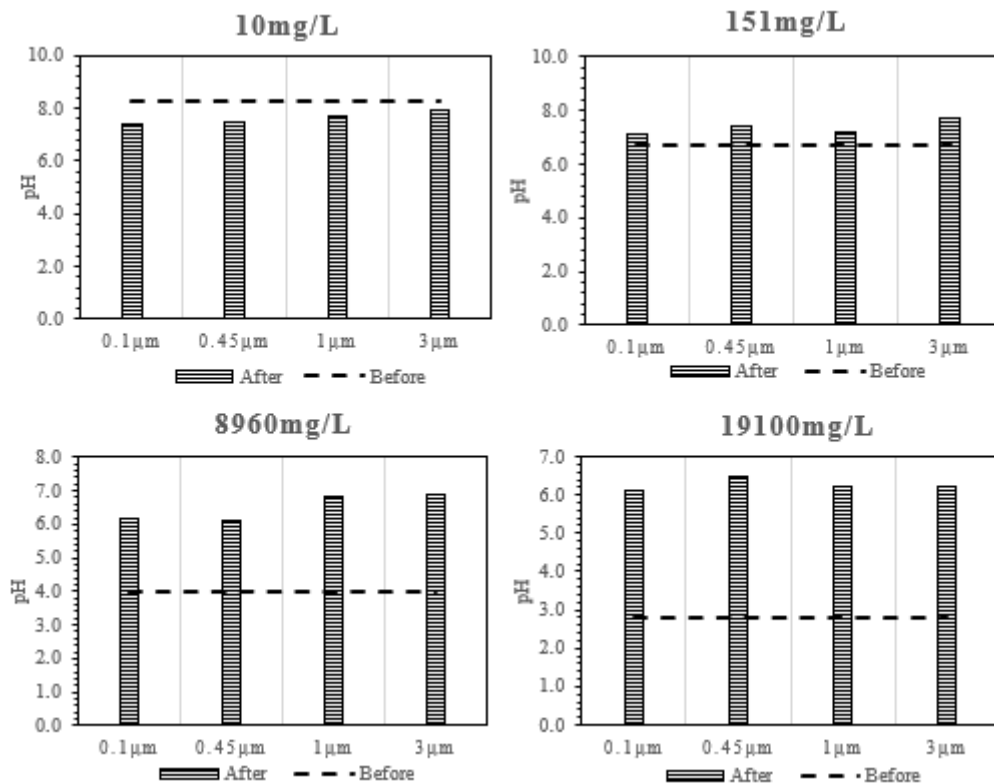


圖 5.12、經不同孔徑 UF 處理後 pH 之差異



結果與討論

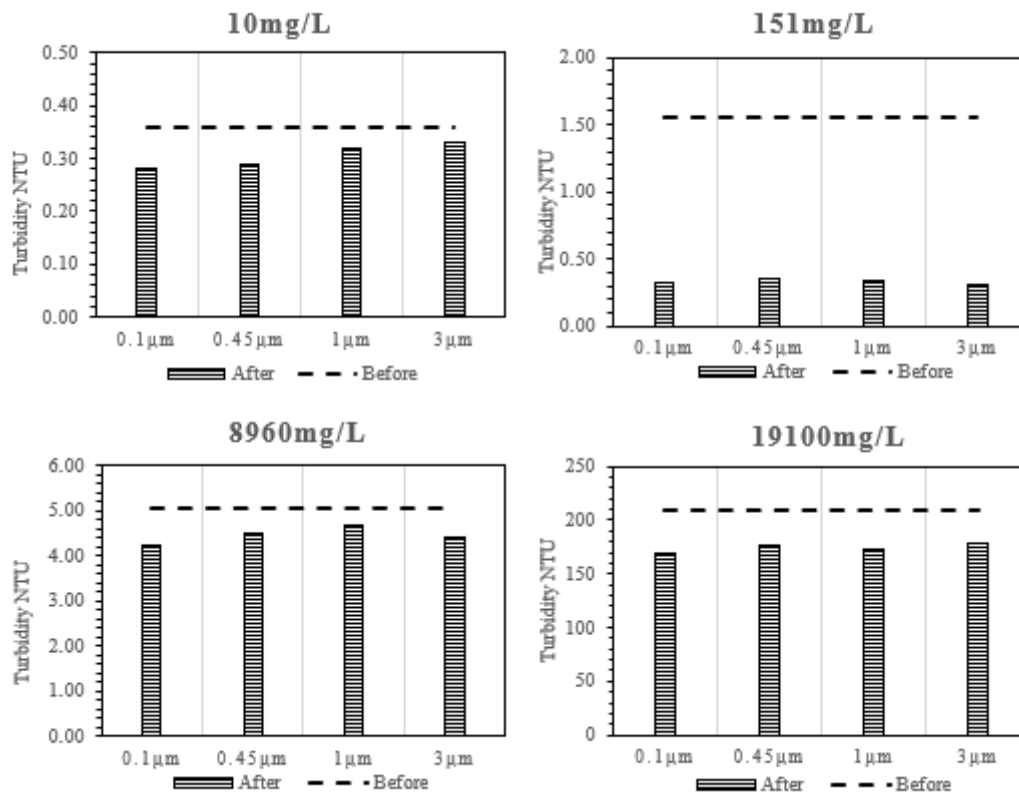


圖 5.13、經不同孔徑 UF 處理後濁度之差異

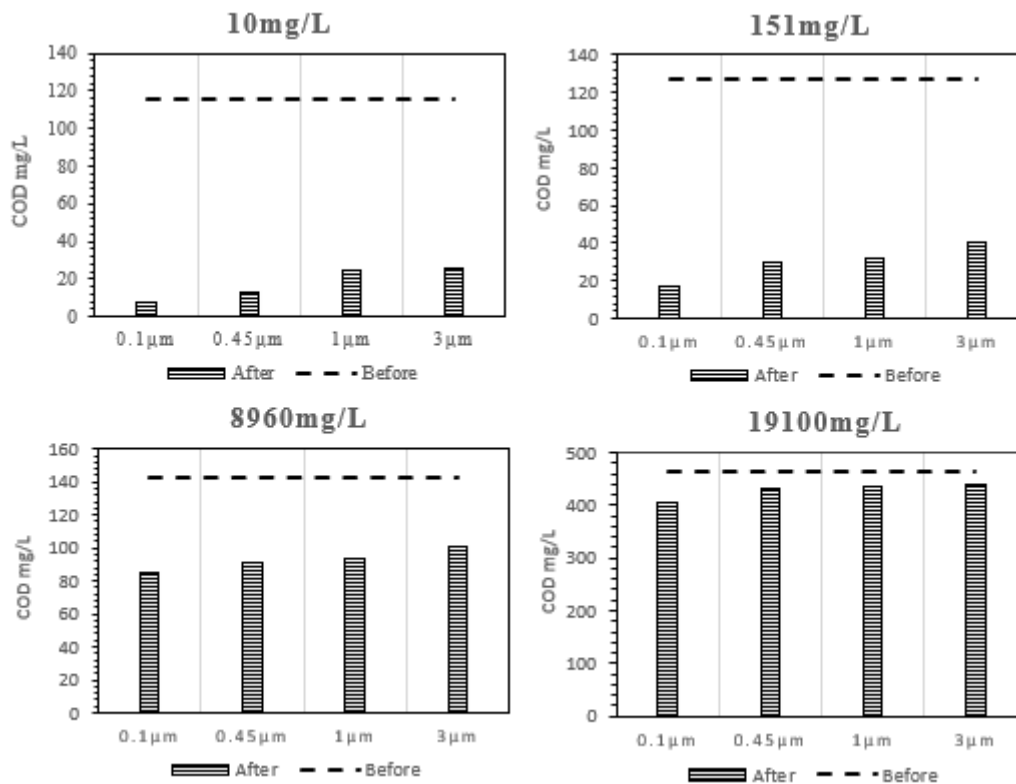


圖 5.14、經不同孔徑 UF 處理後 COD 之差異



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

5.2.2、前處理對薄膜蒸餾系統處理效率之影響

依據本計畫前期以及今年度對含鉻污染水之測試結果，發現當進料溫度設定為 80°C、進料速率為 4.0L/min 時，AGMD 系統能有良好的處理效率以及最佳的滲透通量。本團隊依據此結果，使用實廠廢水測試 AGMD 對水中鉻離子去除效率，有無進行前處理對於 AGMD 系統處理效率的差異性。前處理部分則依照 5.2.1 節之測試結果，使用整體表現最佳的錳砂以及孔徑為 0.1 μ m 之 UF 膜。

含鉻污染水直接使用 AGMD 系統進行處理，其處理效率如圖 5.15 所示。從中可明顯看出，在低濃度污染水的部分，直接使用 AGMD 系統之處理效率不是太好，在污染水濃度為 1.04mg/L 時，處理效率僅 49.2%。而在污染水濃度為 4.5mg/L 時，處理效率也僅有 73.3%。直到水中鉻濃度為 156mg/L 時，單獨使用 AGMD 系統之處理效率可達到 97%以上。而在高濃度含鉻污染水中，單獨使用 AGMD 系統之處理效率皆可達到 99.9%。

實廠廢水經砂濾以及 UF 膜過濾後，該污染水再使用 AGMD 系統進行處理，其分析結果如圖 5.16 所示。與圖 5.15 進行比較，可明顯的看出，污染水在經過前處理後，AGMD 系統對低濃度污染水的處理效率有顯著的提升。在污染水鉻濃度為 10mg/L 時，對於水中鉻的去除率可以達到 93%。在濃度為 151mg/L 時，AGMD 系統的處理效率為 98.3%。而在高濃度污染水的部分，無論使用前處理系統與否，其處理效率皆能達到 99%以上。



結果與討論

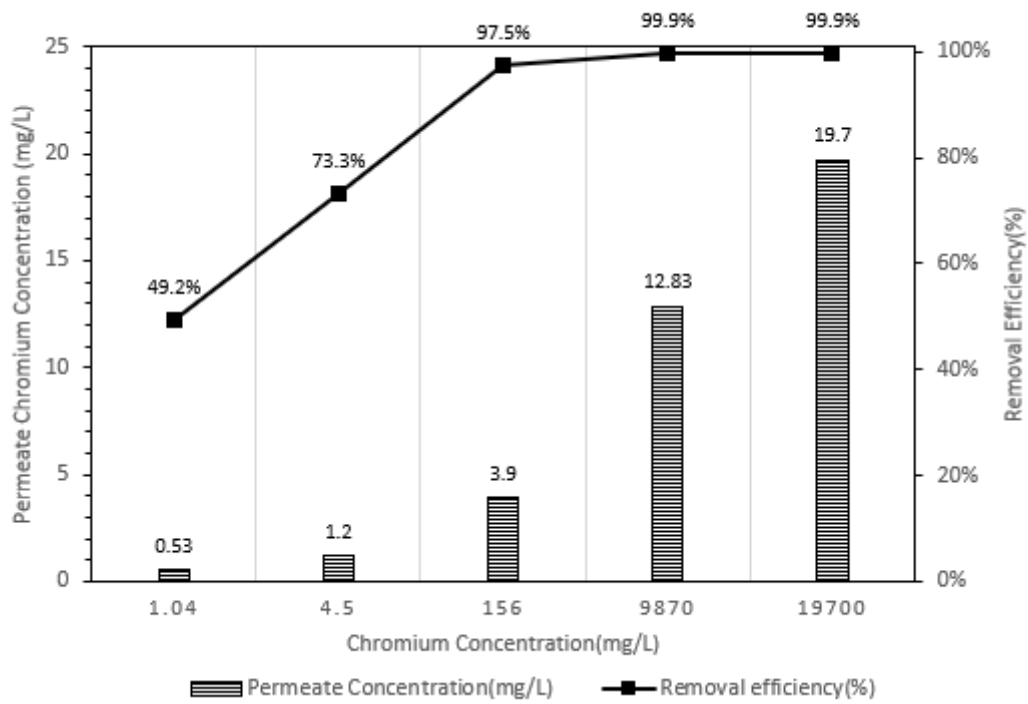


圖 5.15、無前處理系統之 AGMD 對水中鉻濃度之處理效率

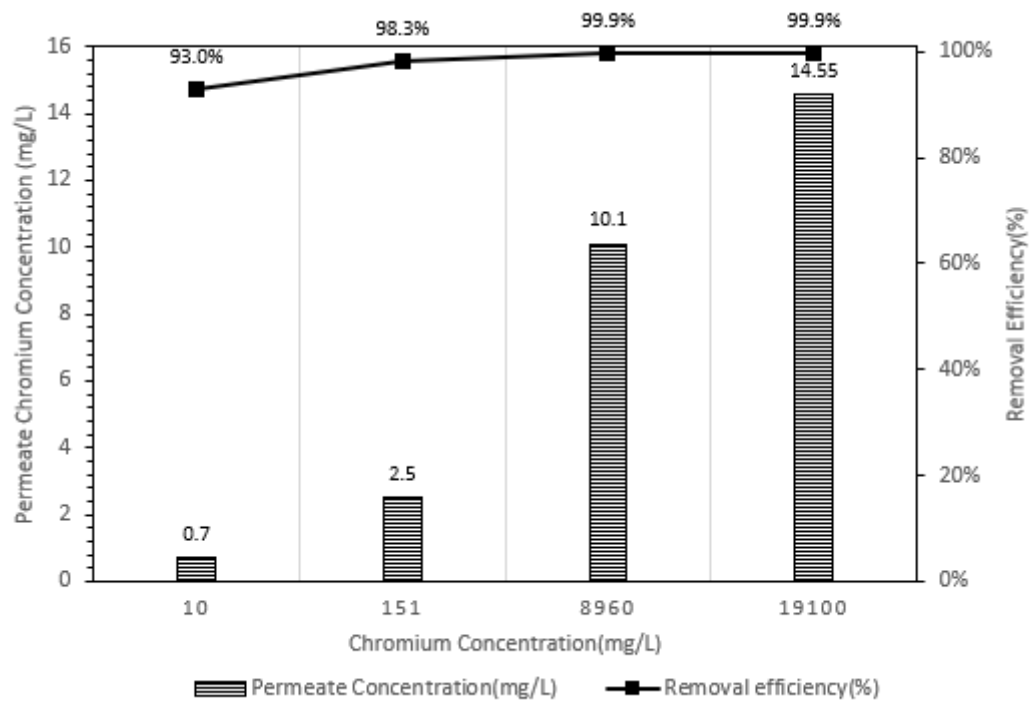


圖 5.16、經前處理後 AGMD 對水中鉻濃度之處理效率



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

5.3、長效性測試

本計畫操作之薄膜蒸餾系統(AGMD)在完成系統操作參數最佳化、前處理設備建置以及前處理最佳材料選擇後。利用實驗所得之最佳操作條件進行長時間運轉測試，觀察模場經過長時間的運轉，其各項參數之變化情況。在長效性測試中，使用實廠採樣取得之含鉻污染水，原水編號為 I1。測定參數包括 pH、濁度、導電度、總溶解固體、COD 及水中金屬元素等項目。原水經 pH 調整後利用砂濾及超濾膜進行前處理，經砂濾及超濾膜前處理後的取部分水樣進行測試分別以 SF 及 UF 表示，其各項水質參數如表 5.3 所示。由於使用錳砂做為砂濾濾材需進行 pH 調整到 6~7 之間，經 pH 值調整後水中導電度由 595 μ S/cm 升高至 1105 μ S/cm。水中濁度經由 SF 及 UF 處理後降低為 0.28NTU，導電度及 TDS 變化並不顯著，COD 由 539.39mg/L 降至 225.77mg/L，鉻離子濃度由 482mg/L 降至 410mg/L。

表 5.3、樣品基本水質參數

Sample Name	Direct Data					
	pH	Turbidity (NTU)	Conductivity (μ S/cm)	TDS (mg/L)	COD (mg/L)	Chromium (mg/L)
I1	3.825->6.79	6.12	595->1105	596->1105	539.39	482
I1-SF	6.599	2.25	1095	1095	385.56	470
I1-UF	6.589	0.28	1108	1109	225.77	410



5.3.1、膜通量變化

為測試薄膜積垢對於 AGMD 模場之影響，依據過往測試之最佳操作條件，進料溫度 80°C 、進料速率 4.0mL/min 作為操作參數，將經前處理後的樣品導入 AGMD 系統中進行金屬離子分離測試。每次實驗進行 8 小時，一共進行 14 天。並膜通量進行分析。

表 5.4 為 AGMD 系統連續操作之膜通量變化，表中 D1~D14 分別代表第一天到第 14 天；P0~P8 分別代表第 0 小時到第 8 小時。本次測試因實驗狀況在第 5 日及第 10 日有更換薄膜，因此在第 5 日後及第 10 日後膜通量有明顯提升的狀況，本次測試可以分成 1~4 日、5~9 日、10~14 日三段來看。膜通量變化狀況基本隨著連續操作時間增加而降低，完成 8 小時連續操作停止進水後，隔日重新進水後膜通量與前日初始進水之通量相當，並未有明顯降低的情況發生。針對各階段通量進行比較，D1-P1 為 $6.36\text{kg/m}^2\text{h}$ 、D4-P1 為 $3.18\text{kg/m}^2\text{h}$ ，可發現 D1 和 D4 在第一小時的通量相差一倍，但 D4-P2 時通量升高至 $7.68\text{kg/m}^2\text{h}$ ，顯示 AGMD 系統在操作到第四日時通量並未有顯著下降，D4-P1 的數據應為實驗誤差。再針對模場 8 小時的通量進行比較，D4-P8 為 $3.45\text{kg/m}^2\text{h}$ 高於 D1-P8 的 $2.60\text{kg/m}^2\text{h}$ 。進一步確定在測試期間薄膜積垢狀況並不顯著。

為方便觀察其通量隨時間的變化狀況，將表 5.4 繪製成圖，如 5.17 所示。將圖區分為 D1~D4、D5~D9、D10~D14 來看，觀察不同日操作的膜通量變化可發現在使用同一片薄膜時，不同日測試之通量變化曲線情況相近，連續測試中未發現通量有明顯低於前日之狀況發生。顯示在測試中薄膜積垢的影響並不顯著。



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

表 5.4、膜通量隨時間之變化量

樣品編號	膜通量 (Kg/m ² h)	樣品編號	膜通量 (Kg/m ² h)	樣品編號	膜通量 (Kg/m ² h)	樣品編號	膜通量 (Kg/m ² h)
I1-D1-P0	0.00	I1-D2-P0	0.00	I1-D3-P0	0.00	I1-D4-P0	0.00
I1-D1-P1	6.36	I1-D2-P1	6.74	I1-D3-P1	8.27	I1-D4-P1	3.18
I1-D1-P2	7.06	I1-D2-P2	5.75	I1-D3-P2	7.31	I1-D4-P2	7.68
I1-D1-P3	5.87	I1-D2-P3	5.30	I1-D3-P3	6.92	I1-D4-P3	6.88
I1-D1-P4	3.60	I1-D2-P4	5.31	I1-D3-P4	6.80	I1-D4-P4	6.43
I1-D1-P5	3.35	I1-D2-P5	4.30	I1-D3-P5	6.20	I1-D4-P5	4.97
I1-D1-P6	2.96	I1-D2-P6	4.85	I1-D3-P6	5.72	I1-D4-P6	4.67
I1-D1-P7	5.20	I1-D2-P7	4.52	I1-D3-P7	5.71	I1-D4-P7	4.32
I1-D1-P8	2.60	I1-D2-P8	4.01	I1-D3-P8	5.16	I1-D4-P8	3.45
I1-D5-P0	0.00	I1-D6-P0	0.00	I1-D7-P0	0.00	I1-D8-P0	0.00
I1-D5-P1	8.36	I1-D6-P1	11.29	I1-D7-P1	12.10	I1-D8-P1	11.25
I1-D5-P2	11.03	I1-D6-P2	9.42	I1-D7-P2	13.29	I1-D8-P2	8.56
I1-D5-P3	10.24	I1-D6-P3	7.76	I1-D7-P3	9.89	I1-D8-P3	8.61
I1-D5-P4	9.22	I1-D6-P4	7.93	I1-D7-P4	8.69	I1-D8-P4	8.16
I1-D5-P5	7.91	I1-D6-P5	7.50	I1-D7-P5	9.10	I1-D8-P5	7.21
I1-D5-P6	7.50	I1-D6-P6	6.65	I1-D7-P6	7.87	I1-D8-P6	12.10
I1-D5-P7	6.98	I1-D6-P7	5.55	I1-D7-P7	5.10	I1-D8-P7	6.27
I1-D5-P8	5.58	I1-D6-P8	6.11	I1-D7-P8	6.82	I1-D8-P8	5.52

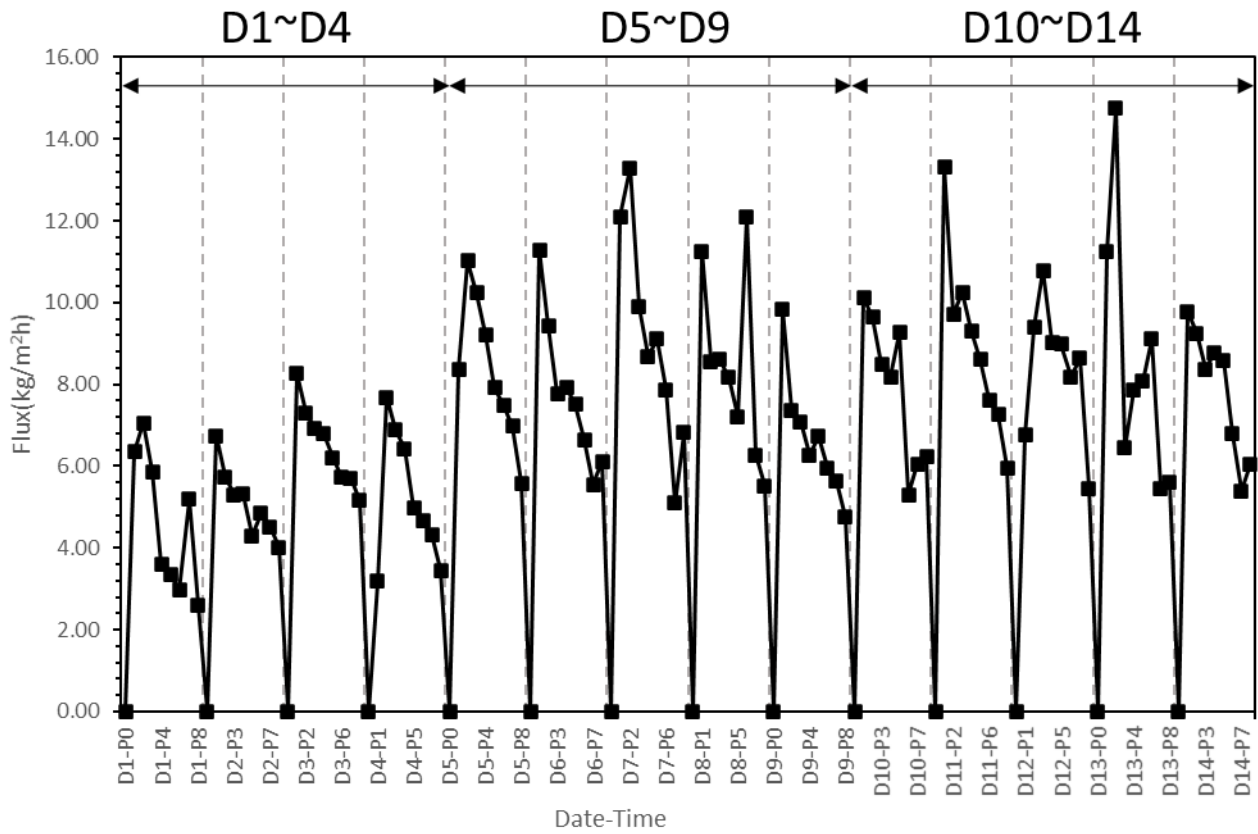


表 5.4、膜通量隨時間之變化量(續)

樣品編號	膜通量 (Kg/m²h)	樣品編號	膜通量 (Kg/m²h)	樣品編號	膜通量 (Kg/m²h)	樣品編號	膜通量 (Kg/m²h)
I1-D9-P0	0.00	I1-D10-P0	0.00	I1-D11-P0	0.00	I1-D12-P0	0.00
I1-D9-P1	9.83	I1-D10-P1	10.13	I1-D11-P1	13.33	I1-D12-P1	6.75
I1-D9-P2	7.36	I1-D10-P2	9.65	I1-D11-P2	9.70	I1-D12-P2	9.39
I1-D9-P3	7.09	I1-D10-P3	8.48	I1-D11-P3	10.26	I1-D12-P3	10.79
I1-D9-P4	6.27	I1-D10-P4	8.18	I1-D11-P4	9.31	I1-D12-P4	9.03
I1-D9-P5	6.73	I1-D10-P5	9.27	I1-D11-P5	8.61	I1-D12-P5	8.99
I1-D9-P6	5.96	I1-D10-P6	5.30	I1-D11-P6	7.63	I1-D12-P6	8.18
I1-D9-P7	5.63	I1-D10-P7	6.05	I1-D11-P7	7.26	I1-D12-P7	8.64
I1-D9-P8	4.75	I1-D10-P8	6.24	I1-D11-P8	5.96	I1-D12-P8	5.45
樣品編號		膜通量 (Kg/m²h)		樣品編號		膜通量 (Kg/m²h)	
I1-D13-P0		0.00		I1-D14-P0		0.00	
I1-D13-P1		11.24		I1-D14-P1		9.79	
I1-D13-P2		14.76		I1-D14-P2		9.25	
I1-D13-P3		6.44		I1-D14-P3		8.38	
I1-D13-P4		7.88		I1-D14-P4		8.78	
I1-D13-P5		8.07		I1-D14-P5		8.60	
I1-D13-P6		9.11		I1-D14-P6		6.79	
I1-D13-P7		5.44		I1-D14-P7		5.40	
I1-D13-P8		5.60		I1-D14-P8		6.05	



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益





5.3.2、金屬離子分離效率

在 AGMD 模場的長效性測試中，每小時在進料端、即產水端採樣，並分析 AGMD 模場對於各種金屬離子的分離效率。檢測金屬離子依據地下水污染管制、地下水背景指標水質項目以及易造成薄膜積垢鈣、鎂離子挑選。使用感應耦合電漿-發射光譜儀(ICP-OES)分析樣品中的離子濃度，共測試 23 個元素。在經過前處理後的原水樣品中分別測得鈣、鉻、鉀、鋰、鎂、鎳共 6 種金屬離子。

表 5.5 為 AGMD 膜廠每日進料離子平均濃度。其中，鈣離子濃度範圍在 190.00~299.33mg/L 之間，平均值 211.94mg/L；鉻離子濃度範圍在 555.56~828.67mg/L 之間，平均值 729.06mg/L；鉀離子濃度範圍在 29.03~70.09mg/L 之間，平均值 51.75mg/L；鋰離子濃度範圍在 10.22~31.20mg/L 之間，平均值 16.50mg/L；鎂離子濃度在 25.92~83.94mg/L 之間，平均值 43.35mg/L；鎳離子最低值低於背景濃度，未測得數值，而最高值為 4.58mg/L，平均值 3.41mg/L。其中鎳離子因原水樣品中含量就偏低，經 AGMD 模組處理後水樣之測值皆低於系統偵測極限，因此金屬離子去除率標示為 $\geq 99.99\%$ 。各種金屬離子的總平均分離效率如圖 5.18 所示。從圖中可看出在 14 天的連續測試中，AGMD 膜廠對於各金屬元素之分離效率皆高於 99.50%，顯示在長時間運轉中，AGMD 模組對鉻離子及其他元素皆有良好的分離效率。

表 5.5、金屬離子平均進流濃度

	Ca(mg/L)	Cr(mg/L)	K(mg/L)	Li(mg/L)	Mg(mg/L)	Ni(mg/L)
D1	226.30	555.56	33.35	19.22	57.40	4.58
D2	201.50	572.89	29.03	19.33	38.68	4.33
D3	197.20	637.22	56.02	19.19	34.43	N.D.
D4	188.20	772.44	61.14	31.20	31.57	N.D.
D5	200.97	737.11	62.04	12.49	50.26	N.D.
D6	190.00	818.44	61.78	10.22	24.63	N.D.
D7	191.33	790.56	53.44	17.64	44.62	2.51
D8	291.00	748.00	49.58	16.09	83.94	3.05
D9	299.33	678.44	48.36	15.54	73.24	2.75
D10	195.11	764.11	46.64	15.20	45.90	3.19



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

表 5.5、金屬離子平均進流濃度(續)

D11	184.22	757.11	49.49	13.70	25.92	2.77
D12	187.33	782.11	58.69	16.11	33.51	3.51
D13	201.22	828.67	70.09	13.47	30.37	3.48
D14	213.44	764.11	44.84	11.56	32.44	3.89
Total	211.94	729.06	51.75	16.50	43.35	3.41
Removal	99.85%	99.96%	99.52%	99.60%	99.81%	≥ 99.99%

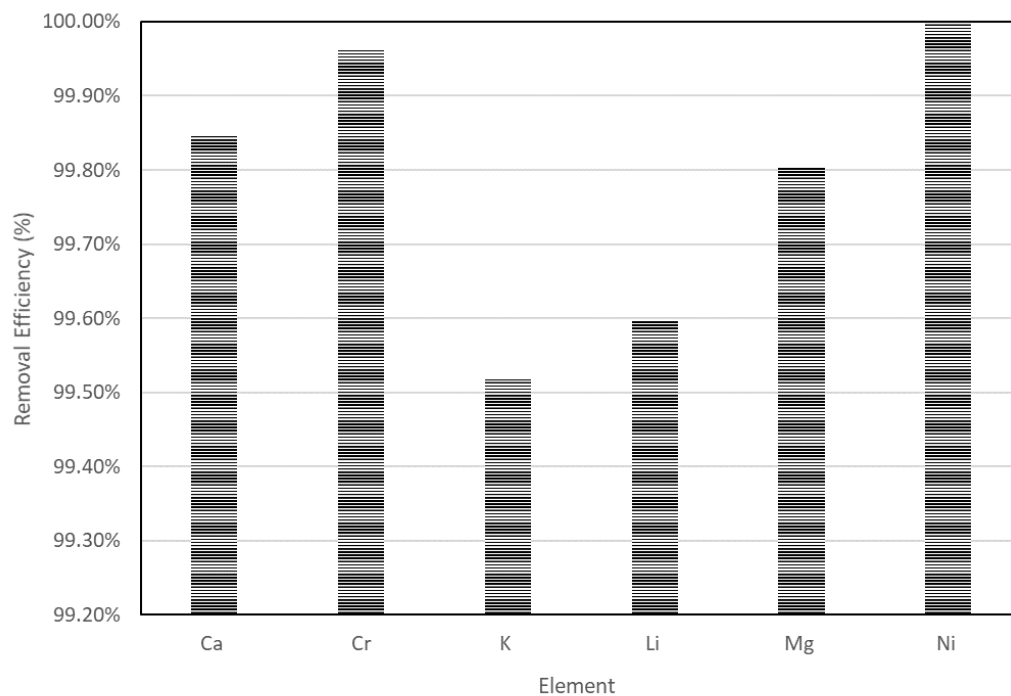


圖 5.18、金屬離子分離效率



結果與討論

進一步深入探討 AGMD 系統對於鉻離子之分離效率，將每小時測得之離子濃度分析數據繪製成圖 5.19。從圖中可看出進流水之鉻離子濃度在 500~1000mg/L 間浮動，在第 14 天第 2 小時測得進流水中的鉻離子濃度僅 212mg/L 為實驗誤差。在 AGMD 產水端測得之鉻離子濃度最低值為 0.011mg/L、最高值為 1.56mg/L。AGMD 模場對於鉻離子之分離效率如圖 5.20 所示。從圖中可以看出系統運作的大部分時間內對鉻離子的分離效率皆在 99.95% 以上，而即使在效率最差的第六天仍能維持分離效率在 99.75% 以上。顯示 AGMD 模組在濃度變化大且長時間的操作環境都能夠有良好的表現。

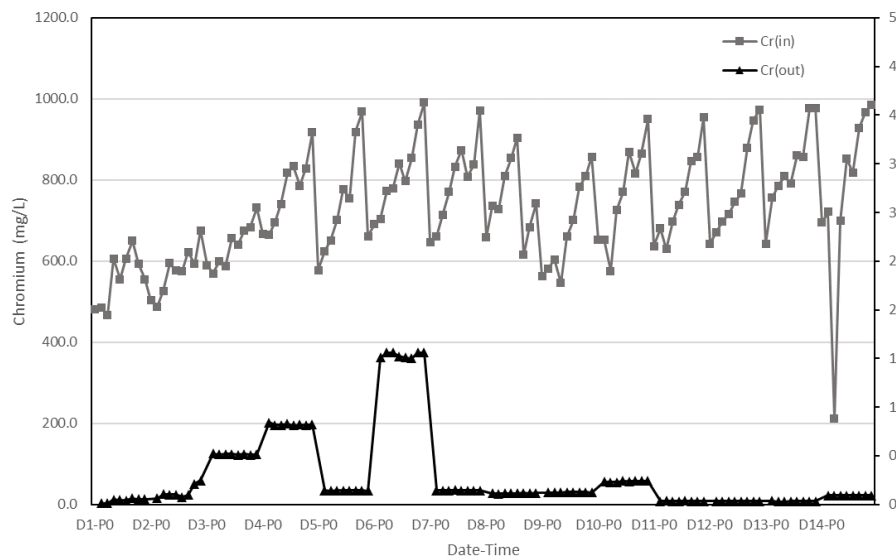


圖 5.19、鉻離子的濃度變化(每小時)

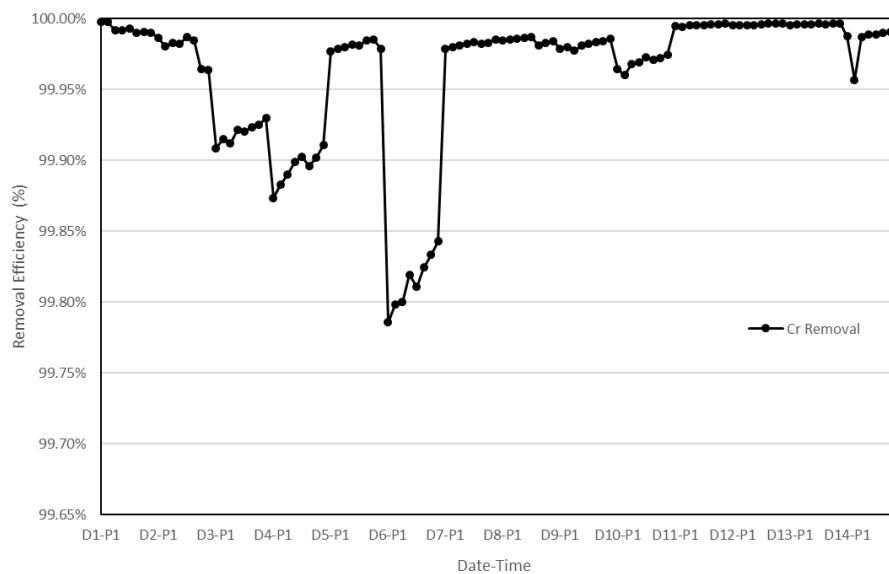


圖 5.20、鉻離子分離效率(每小時)



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

5.3.3、能耗分析

在本研究中的 AGMD 模場分別設有 110V 及 220V 兩個電錶，並且在長效測試中以抄錄方式記錄每小時的用電量。模場根據先前研究之最佳操作條件下運轉，以進料溫度 80℃、進料速率 4.0mL/min 進行操作，其每小時之用電量如表 5.6 所示。從表中可以歸納出在模場啟動後第一小時(P1)的耗電量範圍 2.2~7.5 度，平均每小時用電 4.68 度，其他時間(P2~P8)每小時運轉用電量範圍為 0.6~5.2 度，實驗連續進行 14 天每天 8 小時中，其操作平均為每小時用電量 2.29 度。造成不同日用電量高低差異的原因為：模場使用蠕動泵浦進水，為維持進料速度相同，須調整泵浦轉速；蠕動泵浦管線破裂需停機更換；外界溫度變化大，加熱所需功耗不同等原因。

為觀察 AGMD 系統之能耗情形將表 5.6 繪製成圖 5.21。從圖中可以明顯的看出用電高低峰。比對圖表可以發現本研究中的 AGMD 模場用電高峰普遍集中在每日操作的第一小時，主要是系統開機及升溫到達操作條件所需之能耗。而用電低峰分別以測試第八天第 8 小時(I1-D8-P8)用電量 0.6 度及第十天第 3 小時(I1-D10-P3)用電量 1 度最為明顯，其用電量遠低於平均用電之原因為進水管線經磨損破裂，需關閉泵浦進行維護所致。其餘時間模場操作的能耗基本上無太大差異。在長效測試中一共進行了 112 個小時的操作測試，模場總耗電量為 289.5 度，平均每小時用電量約為 2.58 度。在電費估算方面，若以電費每度 4 元估算，在本次長效測試中 AGMD 模場運轉電費共 1158 元，平均每小時所需消耗的成本費用為 10.32 元。



表 5.6、AGMD 模場耗電量

樣品編號	110V 耗電 量(度)	220V 耗電 量(度)	樣品編號	110V 耗電 量(度)	220V 耗電 量(度)	樣品編號	110V 耗電 量(度)	220V 耗電 量(度)
I1-D1-P1	2	1.8	I1-D4-P1	3.1	2.3	I1-D7-P1	3.2	1.6
I1-D1-P2	0.9	1.1	I1-D4-P2	1	1.3	I1-D7-P2	1.1	1.5
I1-D1-P3	0.9	1.3	I1-D4-P3	0.9	1.1	I1-D7-P3	0.9	1.1
I1-D1-P4	0.9	1.2	I1-D4-P4	1.1	1.3	I1-D7-P4	0.8	1.2
I1-D1-P5	1.1	1.4	I1-D4-P5	0.9	1.1	I1-D7-P5	0.9	1.3
I1-D1-P6	0.9	1.2	I1-D4-P6	1	1.2	I1-D7-P6	0.9	1.2
I1-D1-P7	2.3	2.9	I1-D4-P7	1	1.2	I1-D7-P7	0.9	1
I1-D1-P8	1.1	1.9	I1-D4-P8	1.5	1.4	I1-D7-P8	1.7	2.5
I1-D2-P1	4	1.7	I1-D5-P1	5.3	2.2	I1-D8-P1	3	1.2
I1-D2-P2	1	1.2	I1-D5-P2	1	1.2	I1-D8-P2	0.9	1.2
I1-D2-P3	1	1.2	I1-D5-P3	1.1	1.1	I1-D8-P3	1	1.2
I1-D2-P4	0.9	1.2	I1-D5-P4	1	1.1	I1-D8-P4	1	1.2
I1-D2-P5	1.1	1.3	I1-D5-P5	1.2	1.2	I1-D8-P5	0.9	1.2
I1-D2-P6	1	1.2	I1-D5-P6	1.1	1.2	I1-D8-P6	2.4	2.3
I1-D2-P7	1	1.2	I1-D5-P7	1.1	1.2	I1-D8-P7	2.1	2.5
I1-D2-P8	1	1.3	I1-D5-P8	0.3	1.1	I1-D8-P8	0.3	0.3
I1-D3-P1	3.8	1.2	I1-D6-P1	3.5	1.3	I1-D9-P1	3.5	2.7
I1-D3-P2	1	1.3	I1-D6-P2	1	1.1	I1-D9-P2	1	1.1
I1-D3-P3	1	1.2	I1-D6-P3	1.1	1.2	I1-D9-P3	1	1.2
I1-D3-P4	1	1.2	I1-D6-P4	1	1.2	I1-D9-P4	1	1.2
I1-D3-P5	1	1.2	I1-D6-P5	1.2	1.1	I1-D9-P5	1.2	1.2
I1-D3-P6	0.9	1.2	I1-D6-P6	1	1.1	I1-D9-P6	0.8	1.2
I1-D3-P7	1	1.3	I1-D6-P7	0.3	1.2	I1-D9-P7	0.9	1.2
I1-D3-P8	1	1.2	I1-D6-P8	1.7	1.3	I1-D9-P8	1.3	1.5



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

表 5.6、AGMD 模場耗電量(續)

樣品編號	110V 耗電 量(度)	220V 耗電 量(度)	樣品編號	110V 耗電 量(度)	220V 耗電 量(度)	樣品編號	110V 耗電 量(度)	220V 耗電 量(度)
I1-D10-P1	2	2.4	I1-D12-P1	2.8	1.2	I1-D14-P1	1.1	1.1
I1-D10-P2	0.8	1.2	I1-D12-P2	1	1	I1-D14-P2	0.9	1.3
I1-D10-P3	0.9	0.1	I1-D12-P3	1	1.3	I1-D14-P3	0.8	1.1
I1-D10-P4	1.1	1	I1-D12-P4	0.9	1.1	I1-D14-P4	0.9	1.2
I1-D10-P5	1.2	1.5	I1-D12-P5	1	1.3	I1-D14-P5	0.9	1.2
I1-D10-P6	0.7	1.1	I1-D12-P6	0.9	1.1	I1-D14-P6	0.9	1.2
I1-D10-P7	1.3	1.1	I1-D12-P7	1	1.3	I1-D14-P7	0.8	1.2
I1-D10-P8	1	1.1	I1-D12-P8	0.9	1.2	I1-D14-P8	0.9	1.2
I1-D11-P1	1.9	2.5	I1-D13-P1	1.5	1.6	110V 耗電量：142.9(度) 220V 耗電量：146.6(度) 總耗電量：289.5(度) 操作時數：112(小時)		
I1-D11-P2	1.4	1.1	I1-D13-P2	1.3	1.7			
I1-D11-P3	1.2	1.2	I1-D13-P3	0.7	0.8			
I1-D11-P4	1	1.2	I1-D13-P4	0.8	1			
I1-D11-P5	1.1	1.2	I1-D13-P5	0.9	1.2			
I1-D11-P6	1.1	1.1	I1-D13-P6	1.1	1.3			
I1-D11-P7	1.1	1.3	I1-D13-P7	0.9	1.1			
I1-D11-P8	1.1	1.3	I1-D13-P8	2.2	1.1			

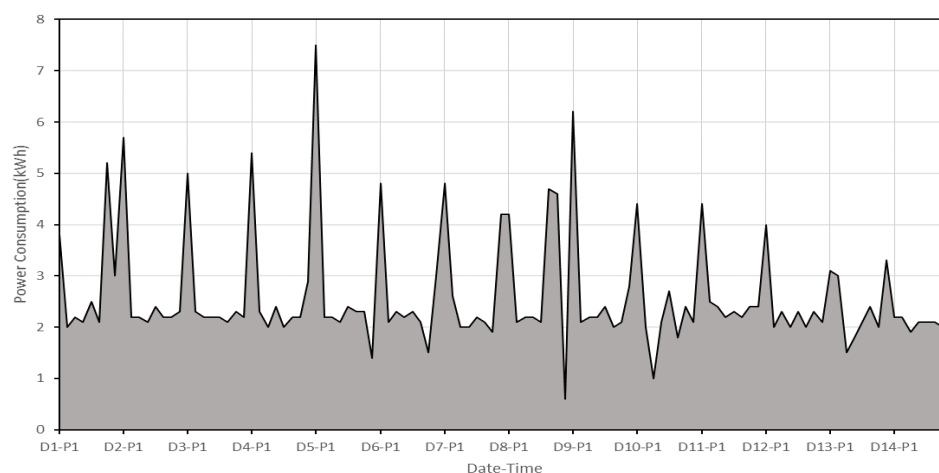


圖 5.21、AGMD 模場用電量



5.3.4、綜合效益評估

依據前述實驗量測分析所得之膜通量、金屬離子分離效率及能耗分析進行模場整體操作效益評估，將模場產水量、膜通量、鉻離子分離效率及用電量等數據彙整，並換算其成本效益，其結果如表 5.7 所示。其中 AGMD 模場產水量最低 49mL/hr，最高 96mL/hr，平均產水量為 79mL/hr；膜通量最低值 4.62 Kg/m²h，最高值 9.11 Kg/m²h，平均 7.40 Kg/m²h。透過膜通量變化可看出，在本次測試中經過砂濾即超濾膜的前處理後，薄膜積垢之影響並不顯著。鉻離子之分離效率在 14 天的測試中無論進料端濃度變化，均有高於 99.80% 的去除率，其平均去除率為 99.96%。系統操作總用電 289.5 度，平均每小時用電 2.58 度。若以每度電 4 元進行估算，本次測試共花費 1158 元，平均每小時 10.34 元。

針對 AGMD 系統產水成本進行推估，系統平均產水量為 79mL/hr，平均每小時操作費用為 10.34 元，即每處理 1L 的水需耗費 130.89 元。進一步針對污染削減成本進行計算，依據鉻離子平均進流濃度 729.06mg/L、出流濃度 0.286mg/L 進行計算鉻離子削減量。使用下列公式進行計算：

$$R = Q(C_{in} - C_{out})$$

R：削減量(mg/hr)

Q：產水量(mL/hr)

C_{in}：進料端濃度(mg/L)

C_{out}：產水端濃度(mg/L)

經換算 AGMD 模場對鉻離子的平均削減量為 57.57mg/hr，再利用此結果計算污染削減費用，得出每毫克的鉻離子去除需花費 0.18 元。因本模場的薄膜有效面積僅 0.0105 m²，而 AGMD 模組主要費用消耗在於進水與溫度控制，增加薄膜有效面積提升產水率，應能有效降低產水成本。



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

表 5.7、AGMD 模場綜合評估

	產水量	膜通量	進料端鉻 離子濃度	產水端鉻 離子濃度	鉻離子 分離效率	用電量	平均小時 用電量	電費 (4 元)	產水費用	鉻離子 削減量	污染削減 費用
	mL/hr	Kg/m ² h	mg/L	mg/L	%	度	度/hr	NTD/hr	NTD/L	mg/hr	NTD/mg
D1	49	4.62	555.56	0.042	99.992	22.9	2.86	11.45	233.67	27.22	0.42
D2	54	5.10	572.89	0.126	99.978	21.3	2.66	10.65	197.22	30.93	0.34
D3	69	6.51	637.22	0.515	99.919	20.5	2.56	10.25	148.55	43.93	0.23
D4	55	5.20	772.44	0.821	99.894	21.4	2.68	10.70	194.55	42.44	0.25
D5	88	8.35	737.11	0.143	99.981	22.4	2.80	11.20	127.27	64.85	0.17
D6	82	7.78	818.44	1.535	99.812	20.3	2.54	10.15	123.78	66.99	0.15
D7	96	9.11	790.56	0.144	99.982	21.8	2.73	10.90	113.54	75.88	0.14
D8	89	8.46	748.00	0.115	99.985	22.7	2.84	11.35	127.53	66.56	0.17
D9	71	6.70	678.44	0.125	99.982	22	2.75	11.00	154.93	48.16	0.23
D10	84	7.91	764.11	0.237	99.969	18.5	2.31	9.25	110.12	64.17	0.14
D11	95	9.01	757.11	0.035	99.995	20.8	2.60	10.40	109.47	71.92	0.14
D12	89	8.40	782.11	0.033	99.996	19.0	2.38	9.50	106.74	69.60	0.14
D13	90	8.57	828.67	0.033	99.996	19.2	2.40	9.60	106.67	74.58	0.13
D14	83	7.88	764.11	0.093	99.988	16.7	2.09	8.35	100.60	63.41	0.13
Total	79	7.40	729.06	0.286	99.961	289.5	2.58	10.34	130.88	57.57	0.18



5.4、結論與建議

本模場經過實驗室模擬污染水及實廠廢水測試，同時為降低薄膜積垢之影響，在樣品前處理方面串聯使用錳砂與 $0.1\mu\text{m}$ 的濾膜進行過濾。之後依照測試所得之最佳操作條件， 80°C 的進料溫度以及 4L/min 的進料速率進行長效性測試。最後進行 AGMD 模組的綜合效益評估，得出的各項於下方詳述結論與建議：

1. 在長效測試中，膜通量在測試初期與後期的變化未有明顯降低之情況，實驗顯示薄膜積垢之問題並未對模場造成太大的影響，惟實驗採用之高濃度含鉻水樣 pH 值均偏酸，薄膜積垢的機會原本就較小，故後續應用仍應對於積垢問題多加預防。
2. 在長效測試中，實廠廢水製得之污染水測得各種金屬離子皆能通過 AGMD 模組進行分離，且分離效率皆在 99.5% 以上。
3. AGMD 模組對於進料濃度變化容忍程度較高，在 $500\sim 1000\text{mg/L}$ 的鉻離子濃度變化下，其處理效率並未受到影響。對鉻離子的平均分離效率為 99.96%，而削減量為 57.57mg/hr 。
4. 長效測試中 AGMD 系統操作成本主要來自，將水導入系統之抽水機以及維持溫差的加熱裝置，本次進行 112 小時的測試，共用電 289.5 度。
5. AGMD 膜組平均產水量為 79mL/hr ，平均用電量為 2.58 度/小時。以每度電 4 元估算成本，去除每毫克鉻離子需花費 0.18 元。
6. 本次測試中薄膜積垢之影響並不明顯，需進行更長時間的測試。但在實廠應用部分仍建議須先進行積垢潛在因子的調查，配合適當的前處理系統將能大幅減少 AGMD 系統之成本。



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益



六、參考文獻

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



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

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



附錄一

附錄一 110 年度專案成果績效自評表

一、 專案基本資料

填表日期：111 年 3 月 10 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究型 ☐ 模場型
研究主題	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其他		
執行機構	中原大學環境工程學系	專案主持人	王雅玢
專案名稱	開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、 成果績效自評

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

(一) 學術面

項目 \ 目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	1		準備中		
		(2)研討會論文					
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文					
		(2)研討會論文					
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告	1		1		
	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 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2		2		
		(2)博士					
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中 心					
		(4)形成實驗室					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

(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 財產權	1.專利 (件數)	已發明					
		核准新型/設計					
		合計					
		申請發明					
		申請新型/設計					
		合計					
B 研發 技術轉移	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)						
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



附錄一

(三) 政策面

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)
項目							
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 政策 推動	3.協助政府推動 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
C 技術 效益	4.整治技術提升(%)						
	5.整治成本降低(%)						
	6.提升能源效率(%)						
7.其他指標 (請自行命名)		(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) 本計畫案所發展之薄膜蒸餾系統，相較於離子交換法、逆滲透法、電透析法，成本更低且具有長遠意義上的實用性和可發展性，因此未來本團隊將據此為基礎發展成本較低廉且使用再生能源之太陽能電板結合薄膜蒸餾設備，該處理技術將為整治受重金屬污染之地下水提供新的思路。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。本計畫預期將在國內投稿一篇論文、完成一篇研究報告，並培育二位碩士生。
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) 本團隊運用整合薄膜技術，實驗測試之結果顯示可有效將污染地下水之重金屬(鉻)去除，未來若搭配使用再生能源之太陽能電板提供能源，可進一步降低操作成本，或許可讓產業界有興趣採用測試。
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、污染查核、場址管理等政策及法規研訂之參考)



開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益

本研究開發出一套低結垢薄膜蒸餾模組系統，其能耗成本具有競爭力，若搭配使用再生能源之太陽能電板提供能源，對於現地處理可提供另一選擇。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告

☐修正計畫書 ☒期末報告

審查意見回復對照表

計畫年度	110 年度	計畫類型	☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它	主持人：王雅玢 NO：C5	
計畫名稱	開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 計劃名稱的串「連」是錯別字，建議改成串「聯」。 2. 4.1 研究方法部分內文和圖表編號不合，請調整之。由於本案為地下水處理，建議盡量不要出現「廢水」兩字。 3. 在長效測試中，膜通量在測試初期與後期的變化未有明顯降低之情況，且高濃度含鉻水樣 pH 值均偏酸，因此薄膜積垢的機會小太多，因此本研究之「薄膜積垢之問題並未對模場造成太大的影響」，由於操作時間並不長且並未以真實地下水為處理對象，建議在結論中特別註明，以避免誤導。 4. 由於各種金屬離子僅呈現進流濃度，然後就是出現分離效率，並未提供出流濃度。由於金屬離子的分離效率和進流濃度的高低有關，鈣和鉻離子的進流濃度較高，因此分離效率也比較高，相對來說 K 和 Li 的進流濃度低，所以分離效率也比較低，因此這裡以分離效率來呈現，並不科學，意義不大。		感謝委員的建議，報告已修正成串聯。 感謝委員的建議。針對內文及圖表編號已重新對應，本研究因無法取得含鉻地下水樣本，因此取用產業實廠之含鉻廢水作為替代測試樣品，報告中出現「廢水」一詞，請委員諒查，另實驗室之實驗水則修改用詞為「污染水」。 感謝委員的建議。已於結論章節加註說明，高濃度含鉻水樣 pH 值均偏酸，因此薄膜積垢的機會較小，因此本研究之「薄膜積垢之問題並未對模場造成太大的影響」，未來實場應用時仍會留意積垢之預防。 感謝委員的建議。本研究主要針對鉻離子進行探討，其模場實驗之各項數據彙整列於表 5.7，表中的產水端濃度即是出流濃度，可看到 Cr 出流濃度介於 0.03~1.54 mg/L 之間，表 5.5 顯示各離子之進流濃度，鈣離子濃度範圍在 190.00~299.33mg/L 之間，鉻離子濃度範圍在 555.56~828.67mg/L 之間，鉀離子濃度範圍在 29.03~70.09mg/L 之間，鋰離子濃度範圍在 10.22~31.20mg/L 之間，鎂離子濃度在 24.63~83.94mg/L 之間，鎳離子最低值低於背景濃度，未測得	



	數值，而最高值為 4.58mg/L，MD 對所有測試離子之分離效率皆可達 99%以上。
委員二 1. 耗能/費用分析具參考價值。 2. 研究成果對政策面之潛在助益請具體補充。	謝謝委員指教。 感謝委員的建議。已補充說明政策面之預期效益，「本研究開發出一套低結垢薄膜蒸餾模組系統，其能耗成本具有競爭力，若搭配使用再生能源之太陽能電板提供能源，對於現地處理可提供另一選擇」。
委員三 1. 表 5.1 所列實廠廢水水質顯示廢水鉻濃度有高達 19100 mg/L 者，此與表 3.2 及表 3.3 所列控制場址及整治場址之地下水鉻濃度相差甚遠，請說明原因。 2. 圖 5.15 及圖 5.16 顯示不管有無前處理系統 AGMD 對水中鉻之處理效率皆隨入口濃度提升而大幅上升，請說明其原因。	感謝委員的提問。本計畫執行實驗之水樣，因無法取得含鉻地下水樣本，係採用產業實廠之原廢水，其水樣由製程廢棄產出，未經廢水處理單元，故鉻濃度極高，與控制場址及整治場址之地下水鉻濃度差異較大。 感謝委員的提問。本研究之前處理主要係考量保護薄膜，採用砂濾及 UF 移除較大粒子，但因高濃度含鉻水樣 pH 值均偏酸，因此薄膜積垢的機會較小，導致不管有無前處理系統 AGMD 對水中鉻之處理效率差異不大。
委員四 1. 本研究計畫報告書內容詳盡，成果亦符合預期。惟於績效自評表中，有一項指標未達成，即國內投稿數論文 1 篇，自評為準備中，宜再確認，請後續補充。 2. 附錄第 iii 頁，第三項請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果，其中產業面與政策面均為空白，請補充說明，俾據以結案。	謝謝委員建議。本計畫之國內投稿論文尚在準備中，預定投稿於 111 年舉辦之中華民國環境工程學會第三十四屆(2022)年會暨各專門學術研討會。 感謝委員建議。已補充產業面：本團隊運用整合薄膜技術，實驗測試之結果顯示可有效將污染地下水之重金屬(鉻)去除，未來若搭配使用再生能源之太陽能電板提供能源，可進一步降低操作成本，或許可讓產業界有興趣採用測試，及政策面之預



	期效益：「本研究開發出一套低結垢薄膜蒸餾模組系統，其能耗成本具有競爭力，若搭配使用再生能源之太陽能電板提供能源，對於現地處理可提供另一選擇」。
委員五	
1. 本計畫「開發 Membrane Distillation (MD) 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益」已順利完成 Membrane Distillation (MD) 串聯模組開發，並利用前處理過濾/吸附裝置降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治；相關研究方法、流程與成果並已詳列於期末報告。	感謝委員肯定。
2. 本案研發工作項目、成果及期程進度皆符合原提計畫目標及預期。	感謝委員肯定。
3. 根據本計畫研究成果，薄膜蒸餾(MD)系統在 6 種金屬離子的分離效率皆能維持 99.5% 以上，並已針對鉻離子分離處理所需耗電量及單位處理成本進行估算。未來若本案薄膜蒸餾(MD)系統將進一步進行商業應用，建議針對不同處理方法、技術之耗電量及單位處理成本及移除效率進行分析、比對之探討。	感謝委員指教。未來若能得到經費補助，本案薄膜蒸餾(MD)系統將進一步進行商業應用，針對不同處理方法、技術之耗電量及單位處理成本及移除效率進行分析、比對之探討。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

□申請計畫書 ■期中報告
□修正計畫書 □期末報告

審查意見回復對照表

計畫年度	110 年度	計畫類型	■ 研究型 □ 模場型
計畫類別	■ 整治 □ 調查 □ 其它		主持人：王雅玢 NO：C6
計畫名稱	開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
1. 本研究所使用 AGMD 構型上是讓待處理進料液體經太陽能加熱後，傳輸進入薄膜模組系統內(圖 3.15)，且進料液體會直接接觸薄膜表面，所以如進料液體成分過於複雜，仍可能造成薄膜表面結垢，除薄膜表面結垢外，圖 4.4 之熱端板上有許多圓柱型凸起物，是用作提升渠道擾流及作為隔網之支撐使用，一般短時間測試，其效能都很好，長時間操作實際廢水下，亦有可能形成積垢，所以前處理對於 MD 程序亟為重要。		1. 謝謝委員的意見，因考量薄膜積垢問題，本年度計畫主要針對目標之一便是污染物進入 MD 前之前處理方法測試，依據其結果進行長期運轉操作測試長時間操作對於膜通量之影響，評估其運用於實廠之可行性。	
2. MD 膜屬多孔膜，不像緻密 RO 膜可有多種逆洗方法移除表面結垢，一般僅以氣槍逆沖移除結垢，一但結垢即難以去除即造成頻繁更換膜組而增加成本等問題，生物膜等結垢因攝氏 60 度溫度操作下，一般影響不大，地下水礦物質及各種離子含量高，所使用前處理應針對積垢潛在物質進行處理，如有 LNAPL DNAPL 等有機物，因與膜材皆為疏水特性，如進入 MD 系統，可能加劇積垢，所以建議應對實廠廢水進行潛在積垢成分如鈣鎂等成分進行分析，再針對潛在積垢成分進行如軟化等前處理，較為妥當。		2. 謝謝委員的建議，因各實廠廢水組成差異大，團隊針對實廠取得之廢水將使用 ICP 進行金屬離子成分分析，其分析結果將於期末報告一併附上。	
3. 建議增加 AGMD 系統所使用之薄膜特性 (如材料、孔徑分佈)之說明。		3. 謝謝委員的意見，薄膜由疏水和親水兩面組成，材質摻雜 PTFE/PP，其特點如下：孔徑 0.17μm、孔隙率 85%、活動層厚度 36μm、支撐層摩擦 177μm、總膜厚 213μm、接觸角 120°。上述資料將於後續補在期末報告中。	



4. 所使用前處理之薄膜孔徑範圍為 0.1-3μm，建議仍以微濾膜(MF)稱之。常見 MD 膜之平均孔徑在 0.2μm 以下，而本測試前處理所使用的薄膜孔徑在 0.1-3μm 之間，如經前處理薄膜程序後，水體仍帶有與 MD 膜孔徑相當大小的顆粒物，將造成 MD 膜堵塞或增加結垢潛勢大增，所以前處理必須做好固液分離任務，才能讓後段 MD 程序發揮其造水功能，建議除針對濁度外，也須瞭解前處理前後之粒徑分佈。	4. 謝謝委員的建議，依據計畫前期測試之結果，在前處理濾膜部分以 0.1μm 濾膜測試之整體效果最佳，因此後續測試主要使用之濾膜將以 0.1μm 為主，以避免水中之顆粒物造成薄膜堵塞之情況發生。
5. p.72 圖 5.11 顯示，廢水濃度為 19100 ppm 時孔徑較大之薄膜其導電度下降較明顯，此趨勢與其他濃度 10ppm 151ppm 8960ppm 皆不相同，是否與圖 5.7 的 B 樣品數據一樣為實驗誤差，或有其他解釋說明？	5. 感謝委員的意見，後續有測試高濃度廢水之導電度。並未有相關的情況發生，實驗結果基本符合孔徑越小，導電度下降越顯著。因此判斷該圖知實驗結果為實驗誤差。
6. p.75 說明低鉻濃度廢水之處理效率僅 49.2 及 73.3%，但由數值可看出當鉻初始濃度為 1.04 mg/L 時，處理後濃度為 0.53 mg/L；鉻初始濃度為 19,700 mg/L 時，處理後濃度為 19.7 mg/L，顯示該 AGMD 系統對此實廠廢水的鉻處理濃度應該有其應用範圍。	6. 謝謝委員的意見，報告中 p75.分別測試使用前處理系統及未用前處理系統之差異。測試濃度為 10mg/L 之含鉻廢水經前處理系統處理後進入 AGMD 系統，產水之鉻離子濃度為 0.74mg/L，其分離效率約可達到 93%。依據目前測試結果可初步認定在 10mg/L~19100mg/L 之濃度範圍，對鉻金屬之分離效率皆有一定成效。
委員二	
1. 未檢附研究流程架構；計畫執行方法與原規劃研究流程之一致性請檢核。	1. 謝謝委員意見，本計畫規劃目標為增設前處理系統並完成模組整體最佳化測試。完成測試後利用最佳條件進行長效性測試，紀錄處理效率、通量變化、能源消耗等項目，並對系統是否能用於實場進行綜合評估。其研究流程架構已附下方補充，並置於期末報告中 4.1 節。
2. 研究方法「不同前處理設備...去除率」、「所耗電功...」應檢核研究進展、紀錄。	2. 謝謝委員意見，本計畫測試選用砂濾(SF)及超濾膜(UF)作為前處理方式，將水中顆粒去除，降低薄膜積垢之影響因素。在砂濾部分測試六種不同的濾材，而 UF 部分則是使用不同孔徑之濾膜進行測試。AGMD 系統操作所耗電功部分將在進行長效性測試中依每小時記錄，並經整理分析於期末報告中附上。



委員三	
1. 圖 5.11~5.14 之橫座標代表何意？宜清楚標示以利閱讀。	1. 謝謝委員意見，圖 5.11~5.14 為不同孔徑濾膜測試，橫座標為濾膜所使用之孔徑大小，圖表修改後會一併替換在期末報告中。
2. 水中鉻濃度單位有時以 mg/L 表示，有時又以 ppm 表示，建議統一為 mg/L。	2. 謝謝委員建議，單位將統一為 mg/L，並於期末報告上完成修改。
3. 初步結果顯示 80°C 時有最佳之處理效率，建議評估系統之耗能。	3. 謝謝委員建議，操作 AGMD 系統之能耗評估將於期末報告中提供。
委員四	
1. 本研究執行目的、執行方法及結果說明得很清楚，無進一步意見。	1. 謝謝委員肯定，團隊將持續調整測試 AGMD 系統，以期未來能成為一項新的地下水污染整治技術。
委員五	
1. 本研發計畫係「開發 MD 串聯模組降低薄膜結垢提升重金屬污染地下水整治效益」，已將期中成果提出明列於本次期中報告。	1. 謝謝委員意見，團隊後續將繼續進行長效性測試，並紀錄通量及能耗，對 AGMD 模組做更完整的效益評估。
2. 研究團隊已開發完成一套低結垢薄膜蒸餾模組系統，並且利用此系統對含鉻廢水進行測試，期中報告並指出：「若使用實驗測試所得之最佳操作條件及最優之砂濾濾材及超濾膜孔徑大小進行實廠含鉻廢水之鉻含量去除率測試，薄膜蒸餾系統在搭配前處理系統後，對於低濃度鉻廢水之去除率上升到 93%，而在高濃度鉻廢水去除率能達到 99% 以上，結果顯示此系統對於不同濃度之重金屬污染皆有良好的處理效果」；相關成果有利於後續技術開發與應用之潛力。	2. 謝謝委員的肯定，計畫後期團隊將致力於長效性測試，並紀錄通量變化與操作系統所需之能耗，並分析 AGMD 系統操作所需耗費之成本，以供未來在應用實廠之參考依據。
3. 依據期中報告所示之執行內容與期程，整體進度符合原計畫之規劃進度。	3. 謝謝委員肯定。

