

全蒸發法分離廢水中有機污染物

盧明俊* 阮國棟**

一、前　　言

近幾年來，薄膜分離技術之發展，趨向於回收具有價值之溶質及減少廢溶液體積。例如利用超過濾(ultrafiltration)回收水溶液中之蛋白質或高分子溶質，目前已有相當發展。而逆滲透則常用於去除水中之鹽味及處理市鎮和農業廢水。雖然有機物利用逆滲透處理相當有效，但對於未電離(un-ionized)分子之去除率相當低。因此，若要去除水中有機溶質，最好之方法就是全蒸發(pervaporation)⁽¹⁾。

全蒸發法之起源可追溯至19世紀，但是直到1950年才開始有系統研究，然此項技術並未商業化，因當時所能製成之薄膜對有機物之選擇性差，無法做到良好分離效果，並且有機物穿透通量(flux)低，未能符合經濟效益。而隨著時代進步，薄膜製作技術提昇，因此，現今全蒸發法又再度受到重視，第一座乙醇脫水全蒸發廠於1982年首度建立⁽²⁾。隨著全球環保意識抬頭，廢水處理技術之層次需再提昇及兼顧經濟之條件下，全蒸發法已開始嘗試被用來處理含有機溶劑之廢液，以期能回收有價物質、降低廢液容積，而達污染控制之目的。例如加拿大廢水技術中心(Wastewater Technology Centre)自1987年起，該中心以商業化之矽酮橡膠(Silicone rubber)製成毛細管(capillary tubes)型裝置，處理稀薄三氯乙烯及四氯化碳溶液，著手研究全蒸發法處理含揮發性有機物廢液之應用，結果顯示分離因子為3,000~15,000⁽³⁾。

地下水、廢水、滲出水中之揮發性有機物可用全蒸發法來濃縮分離，例如含氯之揮發性有機物。以美國為例，其目前公布之優先管制污染物(priority pollutants)中，約有一半是揮發性有機物，表1所列為其中可用全蒸發去除之揮發性有機物⁽⁴⁾。

本文僅就有關文獻資料做一綜合整理，旨在說明全蒸發之基本原理、薄膜構造、應用，並比較全蒸發與逆滲透、氣提法之優劣點，以供各界參考。

*國立交通大學環境工程研究所博士候選人

**行政院環保署環境衛生及毒物管理處處長

表 1 全蒸發法可處理之污染物

污染物	蒸氣壓(在25°C, mmHg)	污染物	蒸氣壓(在25°C, mmHg)
第一類		第三類	
氯仿	208	三氯乙烯(1,1,1)	123
苯	95	氯化甲烷	3,830
氯乙烯	2,660	溴仿	5
二氯甲烷	438	二氯乙烷(1,1)	234
三氯乙烯	75	乙苯	10
鄰二氯苯(1,4)(-0)	1	丙烯醛	244
四氯乙烷	19	丙烯腈	114
第二類		氯苯	11
四氯化碳	113	氯二溴甲烷	18
氯乙烷	1,200	二氯乙烷(反式)	200
溴二氯甲烷	59	第四類	
二氯乙烯(1,1)	630	溴化甲烷	1,250
二氯丙烷(1,2)	40	二硫化碳	366
三氯乙烷(1,1,2)	25	三氯氟甲烷	796
四氯乙烷(1,1,2,2)	6	二氯氟甲烷	5,000
二氯乙烷(1,2)	82	對二氯苯(1,2)(-p)	1
甲苯	30	間二氯苯(1,3)(-m)	2
二氯甲醚	30		

二、全蒸發之基本構造、原理與有機物去除模式

2.1 基本構造

全蒸發與逆滲透相同，都是利用薄膜吸附—擴散—吸附之機制⁽⁵⁾，但其處理程序相反。逆滲透是在進水端(feed side)施加壓力使水分子穿過薄膜與化合物分離；全蒸發是利用真空泵在滲透端(permeate side)抽氣，使化合物在滲透端的分壓低於此化合物之飽和蒸氣壓，在此狀況下，進水端之化合物會蒸發，穿過薄膜而與水分離。所使用之薄膜是由親有機質聚合物(organophilic polymer)所組成：如硅酮橡膠，因為有機物對此類聚合物之滲透性較水分子高，因此可將水分子與揮發性有機物分離。目前已有全蒸

發對於有機污染物去除率之研究^{(6) (7)}，一般而言，全蒸發法所使用之薄膜對於芳香族和含氯碳氫化合物有極高之選擇性，但具有極性之有機物，如乙醇^{(8) (9)}選擇性較低。

全蒸發之基本構造如圖 1，在廢水進入端稱進料端，薄膜另一端稱為滲透端。滲透端必須有真空泵(vacuum pump)、冷凝裝置。廢水利用進水泵(feed pump)抽至水槽，因真空泵抽氣而使得滲透端化合物之蒸氣壓小於飽和蒸氣壓，故廢水中之化合物被薄膜吸附、擴散至滲透端，然後經冷凝器凝結成液體收集。

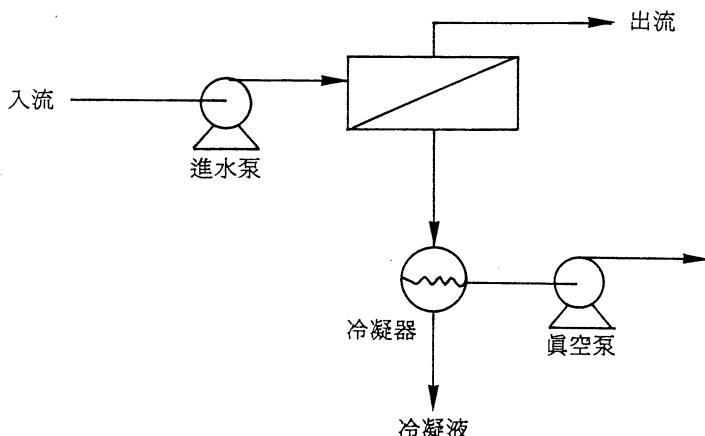


圖 1 全蒸發之基本構造

2.2 基本原理⁽²⁾

以下模式推導是假設全蒸發法為擴散、控制程序(diffusion-controlled process)。因此，對氣體滲透而言，其遵循常態，溶液一擴散模式(solution-diffusion model)也就是說，薄膜兩邊之流體，依膜之表面狀況而達平衡，並且此薄膜存在一濃度梯度(concentration gradient)，詳見圖 2。

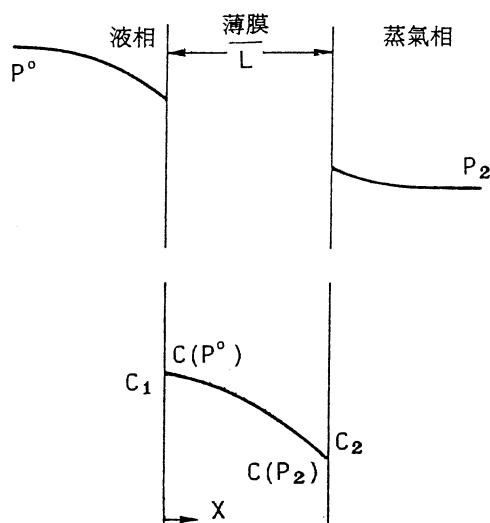


圖 2 全蒸發法薄膜之濃度梯度

因為化合物 i 與 j 之化學潛能正比於其濃度，因此可用分壓 P_i 及 P_j 表示其化學潛能，在薄膜進料端；溶液中含濃度為 C_i 、 C_j 之物種 i，j，故化學潛能為其熱力平衡時之蒸氣分壓；在膜之滲透端：化學潛能為滲流氣體中 i 與 j 之蒸氣壓，除此之外，我們以 " " 表示，薄膜之進料端及滲透端。因此對溶液中之每一物種而言，吾人可用 Fick's law 表示其流過薄膜之體積通量 (volume flux)，故對 i 而言：

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (1)$$

式中，

D_i ：擴散係數

$\frac{dC_i}{dx}$ ：濃度梯度

將上式積分可得：

$$J_i = -\frac{\bar{D}_i (C'(m) - C''(m))}{l} \quad (2)$$

式中，

l ：薄膜厚度

\bar{D}_i ：薄膜中之平均擴散係數

$C'(m)$ ：i 化合物在薄膜進料端界面之濃度

$C''(m)$ ：i 化合物在薄膜滲透端界面之濃度

$C'_i(m)$ 與 $C''_i(m)$ 正比於滲透分壓， P_i ，因此

$$C'_i(m) = K_i P' \quad (3)$$

$$C''_i(m) = K_i P''$$

式中，

K_i ：亨利定律中之分配係數 (partition coefficient)

故由方程式(2)可得

$$J_i = \frac{\bar{D}_i K_i (P'_i - P''_i)}{l} \quad (4)$$

$$= \frac{\bar{P}_i (P'_i - P''_i)}{l} \quad (5)$$

式中，

$$\bar{P} = \bar{D}_i K_i$$

同理，對 j 化合物而言

$$J_j = \frac{\bar{P}_j (P'_j - P''_j)}{l} \quad (6)$$

為便於模式之推導及分辨，蒸發與全蒸發間之差異，因此定義

$$\beta_{\text{pervap}} = \beta_{\text{evap}} \beta_{\text{mem}} \quad (7)$$

式中，

$$\beta_{\text{pervap}} = \frac{P_i''/P_j''}{C_i'/C_j'} \quad (8)$$

$$\beta_{\text{evap}} = \frac{P_i'/P_j'}{C_i'/C_j'} \quad (9)$$

$$\beta_{\text{mem}} = \frac{P_i''/P_j''}{P_i'/P_j'} \quad (10)$$

事實上，滲透物種必須成為蒸氣態，然後才能通過薄膜，但由方程式(7)卻無法表示此一方式，僅能表示進料液體中蒸氣分壓對整體分離程序衝擊。

所以，為描述薄膜性質及滲透壓對分離效果之影響，本模式中另外定義 α_{mem} 為薄膜本身之分離性 (intrinsic selectivity)。因進料端物種組成及平衡時之液 / 氣組成可個別求得，故由方程式(5)及(6)可得：

$$\frac{J_i}{J_j} = \frac{\bar{P}_i(P_i' - P_i'')}{\bar{P}_j(P_j' - P_j'')} \quad (11)$$

並因為滲透端之滲透體比與分壓比相同，因此：

$$\frac{J_i}{J_j} = \frac{P_i''}{P_j''} \quad (12)$$

$$\text{由定義可知 } \frac{\bar{P}_i}{\bar{P}_j} = \alpha_{\text{mem}} \quad (13)$$

故

$$\frac{P_i''}{P_j''} = \alpha_{\text{mem}} \frac{(P_i' - P_i'')}{(P_j' - P_j'')} \quad (14)$$

將方程式(14)代入(10)可得

$$\beta_{\text{mem}} = \alpha_{\text{mem}} \frac{P_i' - P_i''}{P_j' - P_j''} \frac{P_j'}{P_i'} \quad (15)$$

方程式(15)代入(7)得

$$\beta_{\text{pervap}} = \beta_{\text{evap}} \alpha_{\text{mem}} \frac{(P_i' - P_i'')}{P_j' - P_j''} \frac{P_j'}{P_i'} \quad (16)$$

由方程式(16)可知此模式可說薄膜之選擇性與滲透壓之相互關係。依據方程式(16)說明以下兩極端狀態：1. 總滲透壓與進料端之假設蒸壓同。2. 滲透端之壓力為零。

1. 總滲透壓與進料端之假設蒸氣壓同

若 $P_i'' \leq P_i'$ 且 $P_j'' \leq P_j'$

$$\text{且 } \frac{P''}{P'} \rightarrow 1 \text{ 或 } \frac{P_i'' + P_j''}{P_i' - P_j'} \rightarrow 1$$

$$\frac{P_i''}{P'} \rightarrow 1 \text{ 及 } \frac{P_j''}{P_j'} \rightarrow 1$$

因此方程式(10)可簡化為

$$\beta_{mem} = 1 \quad (18)$$

方程式(7)簡化為

$$\beta_{pervap} = \beta_{evap} \quad (19)$$

由以上之推論可知，因薄膜內無推動力 (driving force)，故無論薄膜之選擇性為何，此系統將達平衡，如圖 3。

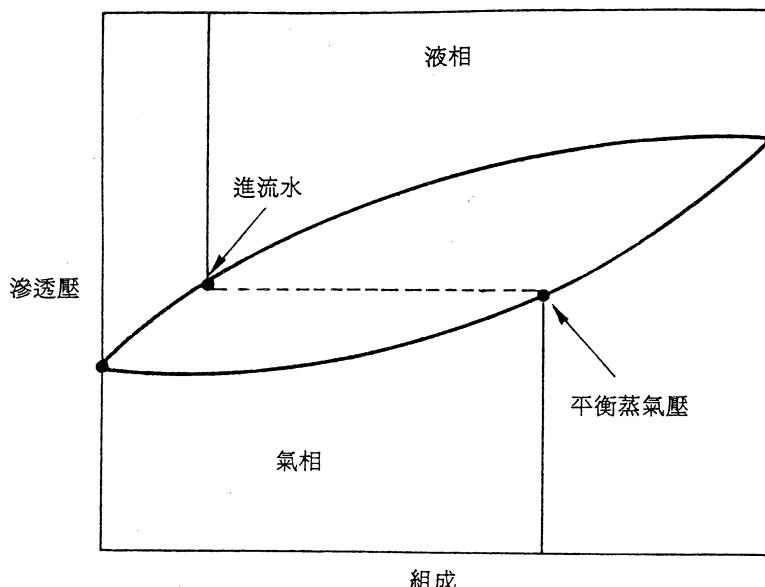


圖 3 常態下液一氣平衡圖

2. 滲透端之壓力為零

若在滲透端維持高度真空則方程式(16)可為：

$$\beta_{pervap} = \beta_{evap} \alpha_{mem} \quad (20)$$

此時薄膜之選擇性達最高，由理想之薄膜選擇性 (ideal selectivity of the membrane)，可看整體程序之分離效率 (詳見圖 4)，因此，若薄膜之選擇因子 (α_m) 大於 1，則可知該程序之整體分離效率為薄膜所促成；因此，由於薄膜之特性，全蒸發自此可應用於低揮發性有機物之分離，所以說，分辨全蒸發程序中，蒸發及薄膜間對分離效果之影響極為重要。

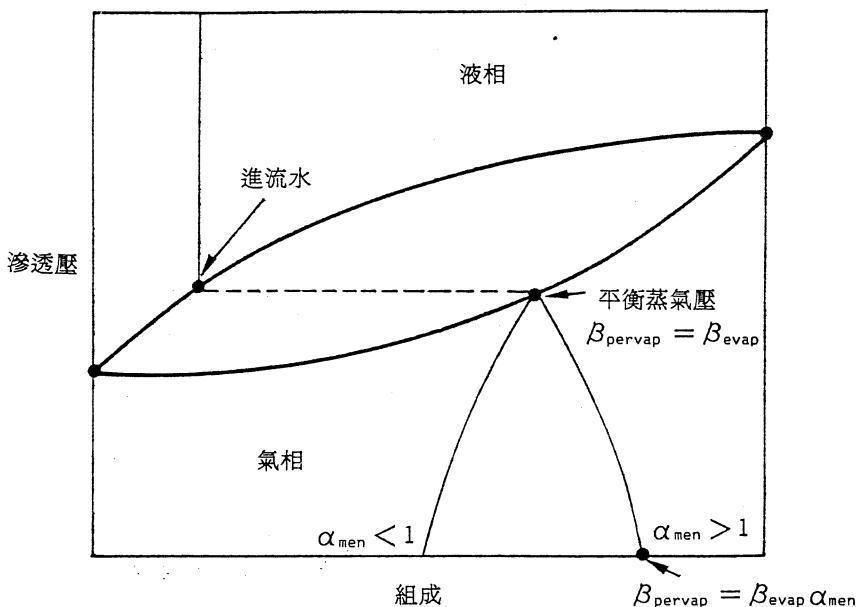


圖 4 全蒸發之薄膜滲透端，蒸氣壓對蒸氣組成之影響

2.3 影響因子

2.3.1 薄膜特性與溶質種類之影響

全蒸發法結合蒸發與選擇性薄膜之滲透，因此，混合物中不同物種之分離，不僅取決於其蒸氣壓差，薄膜之滲透速率也是重要因素，故對相同成份之待處理物而言，全蒸發之效率主要由薄膜特質而定，Bell等人¹⁰曾研究全蒸發薄膜材質之選擇，其結果顯示，在玻璃性聚合物(glassy polymer)材質之薄膜中，溶質之滲透主要是由於滲透物之擴散，亦即小分子較易通過，而在橡膠聚合物(rubbery polymer)材質之薄膜中，溶質之溶解度決定其流過薄膜之通量。

在橡膠性或非玻璃性聚合物材質中，如PDMS(non-glassy polymer polydimethyl-siloxane)，其大分子物呈捲曲狀，故在交聯層(cross-links)間之聚合物段做連續之轉動、振動，因此在此種薄膜中，分子容易運動。在玻璃聚合物中，內部極少有可移動性之聚合物片斷，又因為分子結構較堅固，層與層間距離一定，故分子通過此種材質薄膜之路徑，大於薄膜厚度，而若分子體積過大則無法通過該等薄膜，綜合以上說明可知，玻璃性聚合物所能滲透之通量遠小於橡膠性聚合物，其選擇性是依通過分子大小而定。

硅酮管(silicon tubing)由於其具疏水(hydrophobic)特性，所以對有機水溶液具有高度之選擇性，特別是對鹵化碳氫化合物(halogenated hydrocarbons)，其中氯仿(chloroform)最易分離(圖5及圖6)。

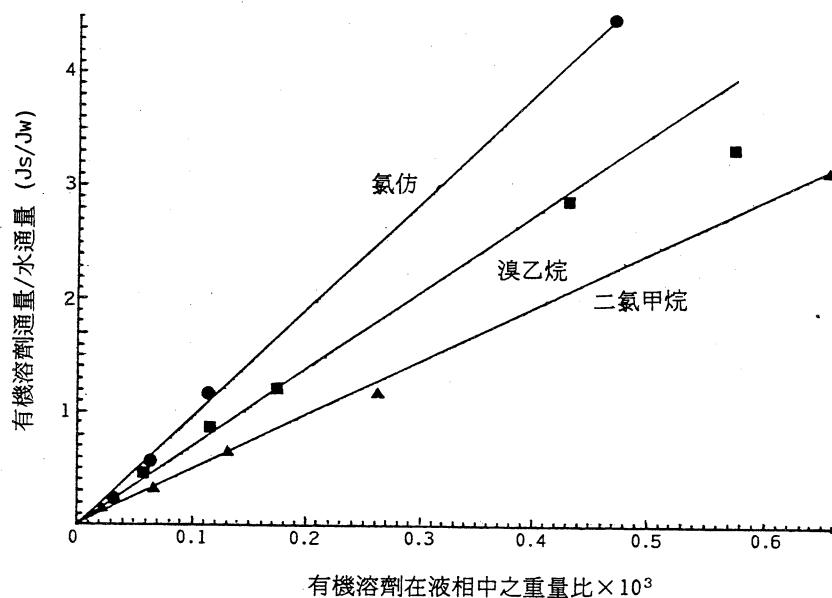


圖 5 氯仿、溴乙烷及二氯甲烷之進料濃度與滲透端通量之比較

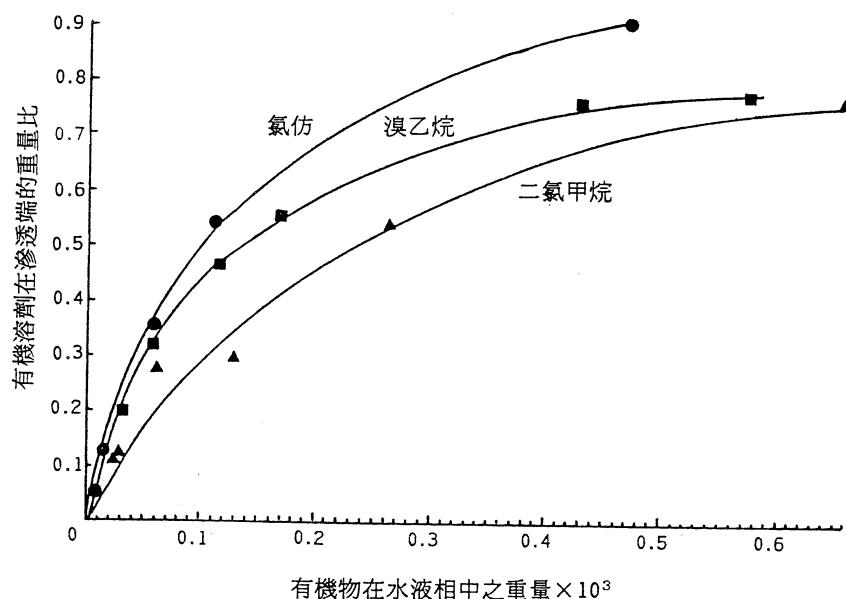


圖 6 氯仿、溴乙烷及二氯甲烷之進料濃度與滲透端濃度之比較

但由表 2 可得知氯仿之揮發性最低，體積最大，此現象說明氯仿分子與硅酮聚合物交互作用較強烈，據此很容易可以瞭解丙酮及乙醇，因為氫鍵之關係，故與水分子之交互作用很強，所以，此種疏水性薄膜無法有效將其與水分子分離（圖 7）。

表 2 各種溶質之物理性質

溶劑	分子量	溶解度(25°C) (重量百分比)	莫耳體積(25°C) (公分)	飽和蒸氣壓 (mmHg)
二氯甲烷	85	1.945	64.5	430
氯仿	119.5	0.78	81.1	199
溴乙烷	108.9	0.897	75.3	460
丙酮	58	溶於水	73.9	283
乙醇	46	溶於水	58.3	59
水	18		18.1	23.7

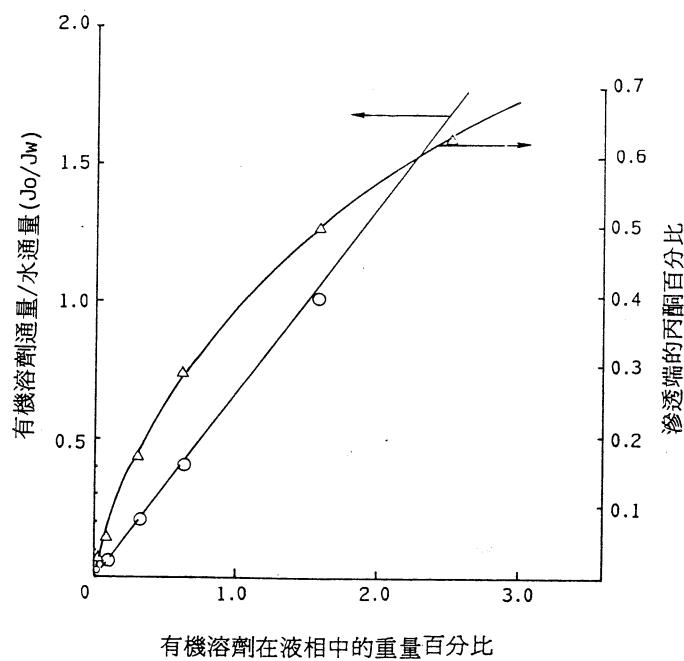


圖 7 丙酮進料端濃度與滲透端通量及濃度之關係

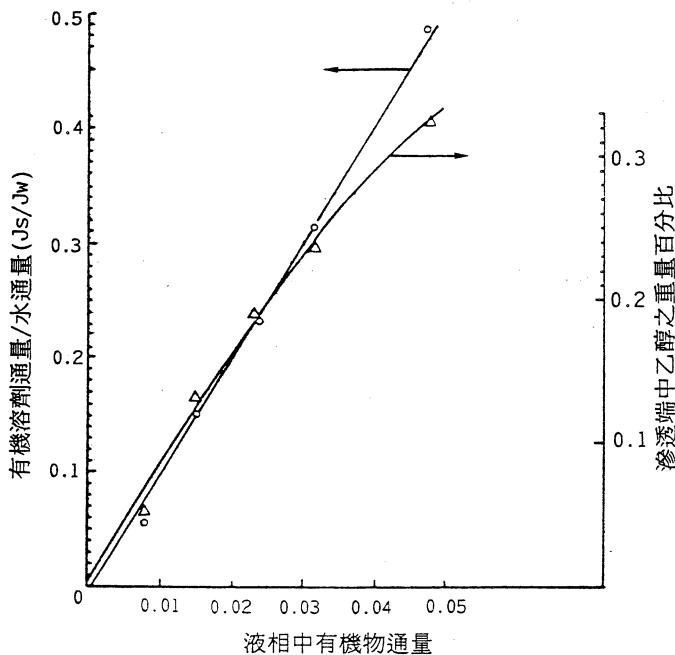


圖 8 乙醇進料端濃度與滲透端通量及濃度之關係

2.3.2 質傳速率之影響（水流之雷諾數Re，與帶動氣體之流速）

雷諾數大小影響薄膜質傳速率，圖9中可看出一定濃度之三氯乙烯，雷諾數愈高，通量就愈大，而在一定之雷諾數下，通量與初濃度成線性關係，此外由圖10可知在較高管流流速時三氯乙烯之通量逐漸增加，又因為質傳速率與濃度梯度有關，故圖中之曲線有向下彎曲之現象，通量大小不受雷諾數增加而改變之趨勢⁽¹¹⁾。增加帶動氣體流速會因稀釋作用而使得氣流中有機物濃度降低，圖11顯示1.3g/l之二氯甲烷全蒸發由於氣體流速增加，而使得其濃度急速降低（流經6個11.3cm長之硅酮管），然而實際上之狀況遠比前述之簡單稀釋作用更為複雜，如圖12所示，沿著氣流流動方向，滲透端之蒸氣壓逐漸增加，因此，由於進料端與滲透端之濃度越來越小，故單位面積薄膜所能通過之滲透通量逐漸減小，若載流氣體流速過低，則在距氣流進口某一距離處，達到待分離物之飽和蒸氣壓，從此點以後，因膜之兩端化學潛能相等，故將不再有淨滲透作用；而若載流氣體流速夠大，則滲透端之蒸氣壓幾乎可忽略，因此，可使分離效率達到最高，由圖13顯示，載流氣體之流速與滲透物之濃度幾乎成線性關係，直到某一流速以上時，滲透物流動率趨於穩定，不再因載流氣體流速改變而升高⁽¹⁾。

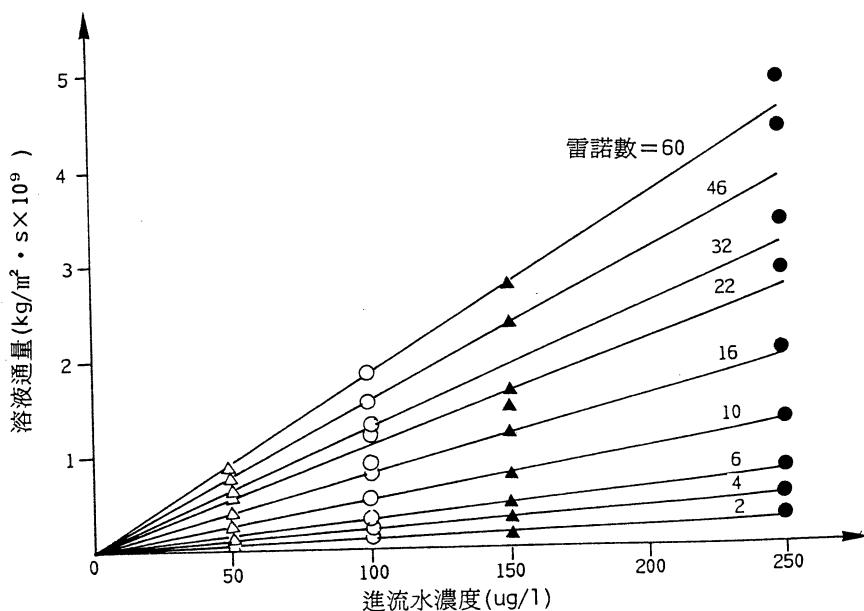


圖 9 不同雷諾數之條件下，進料濃度與薄膜通量之關係

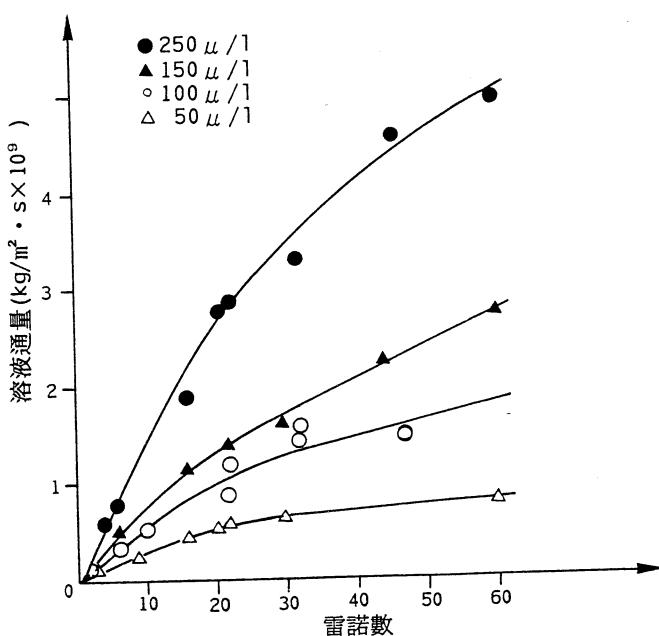


圖 10 不同進料濃度時，雷諾數與薄膜通量之關係

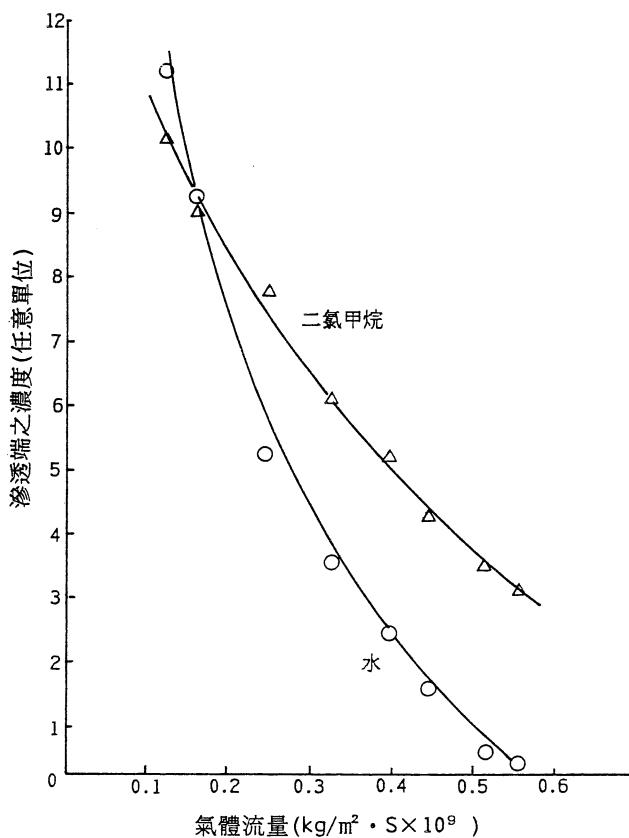


圖11 載流氣體流速與滲透物濃度之關係(溶液為1.3g/l之二氯甲烷)

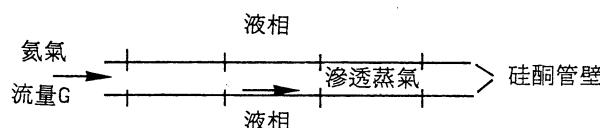


圖12 溶液中管狀薄膜內之流動示意圖

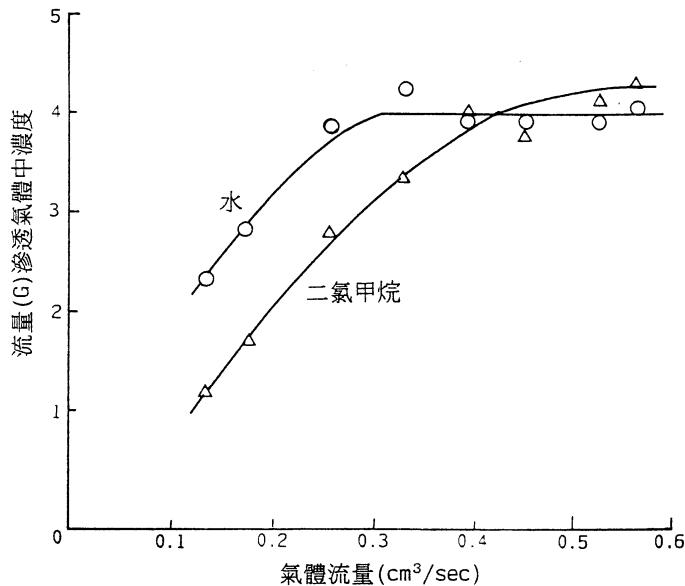


圖13 變更載流氣體流速對滲透液濃度之影響(溶液為1.3g/l之二氯甲烷)

2.3.3 電解質或其它溶質之影響

Trong 等人⁽¹⁾以0.05M之NaCl及KI加入溶液中結果顯示，對薄膜之分離效率沒有明顯之改變，另外，以二氯甲烷及丙酮為溶質，濃度各為1.3g/l及25g/l，亦未發現同時處理時之分離效率與個別處理有異，這是因為溶質濃度很低，故可獨立滲透而不產生競爭，所以在低濃度時無論是電解質或其它溶質對全蒸發之效率不會抑制。

三、個案研究^{(5) (12) (10)}

3.1 全蒸發法之經濟評估

隨著薄膜製造技術之逐漸發展，薄膜有數種構造，各種構造之薄膜皆有不同適用範圍；以下討論四種由矽酮橡膠(Silicone rubber)所製之裝置，並比較薄膜厚度及雷諾數對操作費用之影響。四種薄膜裝置分別為：

1. 窄孔纖維內部流裝置(Inside Flow Module-narrow bore fiber, IFM)：中空纖維構造如圖14纖維內徑為 $500\mu\text{m}$ ，必須在層流之狀態下操作。
2. 寬孔纖維內部流裝置(Inside Flow Module-Wide bore fiber)：中空纖維內徑為 $1000\mu\text{m}$ ，可在紊流之狀態下操作。

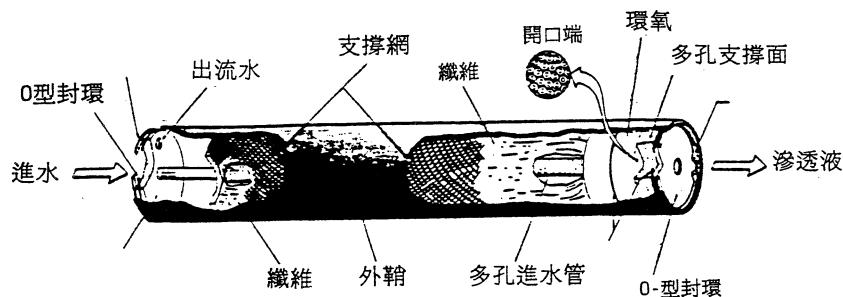


圖14 中空纖維之構造

3. 螺旋纏繞裝置 (Spiral Wound Module, SWM) : 構造如圖15，薄膜、進水膜及包圍薄膜之物質捲於軸上，如此密實的結構，可使薄膜比表面積 $> 900\text{m}^2/\text{m}^3$ 。
4. 橫軸流裝置 (Transverse Flow Module, TFM) : 為內徑 $500\mu\text{m}$ ，中空纖維，填充於內徑 10cm 管子內，纖維間之中心距離為 $1.5\mu\text{m}$ 之構造。

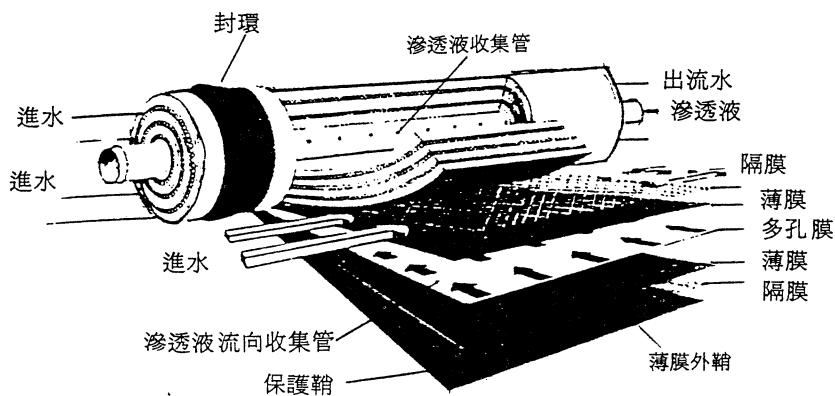


圖15 SWM構造

表 3 列出四種裝置操作條件，處理之對象為 10ppm 三氯乙烯，流量為 $10\text{m}^3/\text{hr}$ ，去除率為 99% 。薄膜操作費之估算是依表 3 所列，以 1990 年幣值表之，表 4 所列為四種薄膜裝置之最佳處理狀態。

表 3 四種薄膜之裝置之操作條件及費用評估

進水		操作壓力(採污染物部分分壓之0.10)	990Pa
流量	10m ³ /hr	窄中空纖維(層流狀態)	
雷諾數(Re)	變數	IFM	500 μm
污染物濃度	10mg/l	寬中空纖維	
要求之去除率	99%	IFM	1,000 μm
溫度	25°C	SWM	
蒸氣壓	3100Pa	進水膜孔隙率	0.9
動力黏滯係數	$9 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$	水力直徑	1mm
水密度	996.3kg/m ³	進水膜厚度	0.8mm
污染物		TFM	500 μm
三氯乙烯(Trichloroethylene)		纖維外徑	
在水中之擴散係數	$9 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$	二纖維中心距離	1.5mm
亨利常數	1,180Pa · m ²	費用評估	
蒸氣壓	9,900Pa	Marshall and Swift 指數(1990)	900
水中之溶解度	1,100mg/l	工作天數/年	300天
薄膜		每天工作時數	16小時
硅酮橡膠		折舊率(設備費之百分比)	15%/年
水之滲透率	$1.36 \times 10^{-11} \text{ mol}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$	工資(設備費之百分比)	10%/年
TCE 之滲透率	$2.30 \times 10^{-11} \text{ mol}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$	薄膜費	\$200元/m ²
厚度	變數	薄膜壽命	3年
真空泵		泵之效率	0.6
可釋出之壓力	110,000Pa	電費	\$0.05元/kwhr

表 4 四種薄膜裝置之最佳處理狀態

項 目	IFM	IFM	SWM	TFM
	(narrow bore)	(wide bore)		
薄膜厚度	75	10	30	30
雷諾數	500	4,000	700	250
費用				
質量傳輸係數 ($\mu\text{m/s}$)	17.2	167.0	91.4	134.0
薄膜面積 (m^2)	744	77	160	96
凝結液 ($\text{kg/m}^2\text{廢水}$)	2.78	2.15	1.31	0.92
分離係數	357	463	760	1110
消耗能量 ($\text{kW/m}^2\text{廢水}$)	5.2	5.9	3.0	1.5
進水泵	1.5	3.1	1.0	0.3
真空泵	1.8	1.4	1.0	0.6
冷凝器	1.9	1.5	1.0	0.6
設備費 (\$千元)	482	193	140	69
能量費 (\$/ $\text{m}^2\text{廢水}$)	0.26	0.30	0.15	0.07
處理費 (\$/ $\text{m}^2\text{廢水}$)	3.80	1.41	1.10	0.56

3.2 系統之最佳操作

如眾皆知，含氯有機物對於硅酮橡膠之親和力較高，因此，液膜阻抗 (liquid film resistance, $1/K_L$) 為三氯乙烯去除之控制要件，因為在水力條件 (hydrodynamic condition) 不佳時，薄膜厚度之改變對有機物通量影響不大，但對水分子之通量影響較鉅，若改善水力狀況以減少薄膜阻抗，則可增加有機物通量而不影響水份子通量，以上兩種方式在操作維護費及設備費需求上各有其優劣點。

前述四種薄膜，在一定範圍內，均有其最佳處理條件（見表 5），且處理費用亦不同，因此，根據表 3～表 5 可歸納如下：

表 5 不同條件下，四種薄膜裝置之操作費(\$/m³)

A 內部流裝置（窄孔纖維）

雷諾數 薄膜厚度(μm)	100	300	500	1,000	1,500	2,000
2	16.59	11.76	10.23	9.16	9.51	10.51
10	7.53	5.42	4.86	4.91	5.76	7.12
20	6.39	4.63	4.19	4.38	5.32	6.75
30	6.02	4.37	3.98	4.21	5.21	6.67
40	5.84	4.25	3.90	4.16	5.17	6.65
50	5.74	4.10	3.85	4.12	5.16	6.67
75	5.62	4.12	3.80	4.12	5.20	6.77
100	5.39	4.14	3.82	4.16	5.29	6.89
150	5.61	4.18	3.88	4.27	5.46	7.17

B 內部流裝置（寬孔纖維）

雷諾數 薄膜厚度(μm)	100	500	1,000	2,000	4,000	5,000
2	26.21	15.59	12.63	10.72	1.92	2.24
10	11.85	7.10	5.86	5.32	1.41	1.84
20	10.04	6.04	5.01	4.63	1.42	1.90
30	9.45	5.69	4.76	4.46	1.45	1.99
40	9.16	5.53	4.63	4.30	1.51	2.10
50	8.99	5.43	4.56	4.30	1.58	2.22
75	8.78	5.33	4.49	4.28	1.75	2.50
100	8.70	5.30	4.47	4.28	1.93	2.81
150	8.67	5.32	4.51	4.37	2.31	3.41

C 螺旋纏繞裝置

雷諾數 薄膜厚度(μm)	100	300	500	700	1,000	1,500
2	10.93	4.33	2.91	2.43	2.04	2.26
10	4.96	2.31	1.42	1.25	1.25	1.67
20	4.22	1.73	1.25	1.12	1.19	1.69
30	3.98	1.65	1.20	1.10	1.20	1.74
40	3.87	1.62	1.19	1.12	1.23	1.83
75	3.76	1.63	1.25	1.19	1.36	2.16
100	3.76	1.66	1.29	1.26	1.49	2.39
150	3.82	1.73	1.41	1.41	1.72	2.90

D 橫軸流裝置

雷諾數 薄膜厚度(μm)	100	200	250	300	500	750
2	1.73	1.36	1.28	1.23	1.27	1.73
10	0.81	0.66	0.64	0.63	0.81	1.37
20	0.71	0.59	0.57	0.60	0.79	1.41
30	0.69	0.58	0.56	0.59	0.81	1.49
40	0.69	0.58	0.57	0.59	0.86	1.58
75	0.72	0.62	0.64	0.67	0.98	1.93
100	0.76	0.69	0.68	0.71	1.10	2.16
150	0.85	0.78	0.80	0.83	1.31	2.68

1. 於低雷諾數：液膜之阻抗較高，為達到指定之去除率必須有較大之表面積，結果由於薄膜費用之增加，導致處理費用升高。
2. 於高雷諾數：液膜之阻抗較低，壓力損失明顯，結果由於較高之設備費（進水泵之設備費及能量消耗費）導致較高之處理費。
3. 對於較薄之薄膜：水通量增加，但污染物之去除率並未增加，結果由於較高之設備費（真空泵、冷凝器之設備及能量消耗費），導致處理費用之提高。
4. 對於較厚之薄膜：水通量及有機物通量降低，但薄膜阻抗轉為明顯（尤其在高雷諾時），結果由於較高之設備費（進水泵之設備費），導致處理費提高。
5. 窄口纖維型之IFM，在厚度為 $75\mu\text{m}$, $Re=500$ （層流狀態）時，處理費最低（\$ 3.80 元/ m^3 廢水）。若要提高去除率可增加雷諾數，但因此會增加進水泵之費用。
6. 寬口纖維型之IFM，在厚度為 $10\mu\text{m}$, $Re=4,000$ （紊流狀態）時，處理費(\$ 1.41元/ m^3 廢水) 最低。

7. SWM 在厚高度為 $30 \mu\text{m}$, $\text{Re}=700$ 時最低處理費用為 \$ 1.10 元/ m^3 廢水。
8. TFM 因結合高效率質傳及低能量消耗之優點，故為四種薄膜中之最佳者，在其厚度為 $30 \mu\text{m}$, $\text{Re}=250$ 條件下操作，費用最低 (\$ 0.56/ m^3 廢水)。

四、全蒸發之應用

全蒸發之應用很廣，最主要用途有三種⁽²⁾⁽¹³⁾：

1. 污染控制

主要是處理低濃度之疏水性化合物，典型處理對象為受污染之表面水或化學工廠之蒸氣濃縮液。

以處理量為 20,000 gpd, 濃度 1,000 ppm 之含苯廢液，設計一處理流程為例（見圖 16）。經全蒸發處理可將溶液中苯濃度從 1,000 ppm 降至 10 ppm，在此設計中使用面積 200 m^2 , MTR-200 型薄膜，通過薄膜之蒸氣凝結後，苯濃度為 26%。因為苯幾乎不溶於水，故蒸氣凝結後，濃縮液將呈液相分離 (phase-separate) 狀態，因此將苯與水分離，可得純度大於 99% 苯溶液，至於水溶液因含有飽和溶解之苯，故可迴流至進水端再處理。

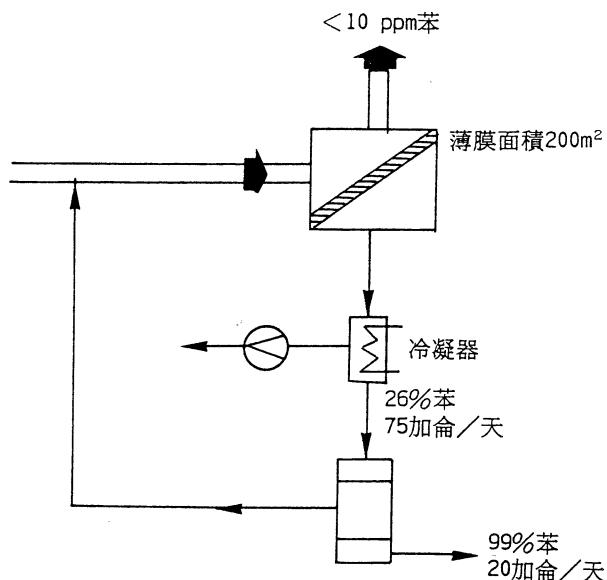


圖 16 全蒸發處理苯溶液之流程

大寫
1,000 ppm 苯溶液處理之費用詳列於表 6，其中設備費為 \$ 9 元/gpd，操作費為每 1,000 gal 廢水 \$ 14 元。若增加處理規模，可使每加侖分攤之設備費及操作費降低，設備費最低可至 \$ 5 元/gpd，操作費最低為每 1,000 加侖廢水 \$ 8~10 元。由此可知全蒸發處理廢水之費用較某些高級處理便宜，且有佔地面積小、操作容易，可得很純之分離液等優點。

表 6 全蒸發處理苯溶液之費用評估

操作狀況	
薄膜面積	200m ²
廢水流量	20,000gpd
苯之初濃度	1,000ppm
去除率	99%
基本工作時數	7,200h/yr
設備費	\$ 180,000元
操作費	
薄膜更換(3年一次)	\$ 30,000元
維護費(設備費之5%)	\$ 9,000元
能源消耗之費用	\$ 10,000元
小 計	\$ 49,000元
每年分攤20%之設備費	\$ 36,000元
合 計	\$ 85,000元
單位體積之操作費	\$ 14.1/1,000gal廢水

2. 溶劑回收

主要是處理含有單一化合物且濃度相當高之溶液。這種溶液典型來源為萃取後殘留液或蒸餾塔底部之溶液。

以 2% 之乙酸乙脂溶液為例，設計一典型處理流程，如圖 17。全蒸發處理 2% 之乙酸乙脂溶液可達 90% 之去除率，而通過薄膜之蒸氣凝結後，乙酸乙脂之濃度為 45%。因為乙酸乙脂也不溶於水，故凝結液會呈兩相分離狀態，將其分離可得純度為 96.7% 之乙酸乙脂溶液，此溶液可回收再利用；而剩餘之 8% 乙酸乙脂之溶液可迴流至進水端再處理。

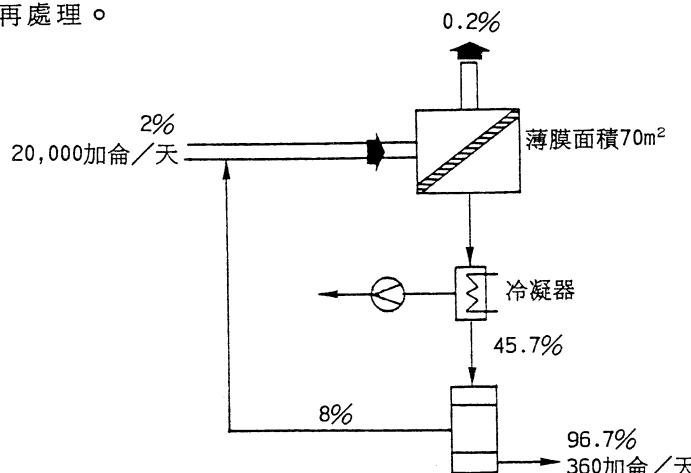


圖 17 全蒸發處理乙酸乙脂之流程

2%乙酸乙脂溶液之處理費用列於表7，其中設備為\$160,000元，薄膜之費用為\$2,285/m²，較上述處理苯溶液之薄膜\$900元/m²昂貴許多。若一年工作時數為7,200小時，則操作費每年為\$55,000元，設備費若以每年分攤20%計，則設備費每年應為\$32,000元，如此每年總費用為\$87,000元，若以加侖計為1,000加侖廢水\$14.2元。

表7 全蒸發處理 2%乙酸乙脂溶液之費用評估

操作狀況	
薄膜面積	70m ²
廢水流量	20,000gpd
乙酸乙脂之初濃度	2.0%
去除率	99%
基本工作時數	7,200h/yr
設備費	\$ 160,000元
操作費	
薄膜更換(3年一次)	\$ 12,000元
維護費(設備費之5%)	\$ 8,000元
能源消耗之費用	<u>\$ 35,000元</u>
小 計	\$ 55,000元
每年分攤20%之設備費	<u>\$ 32,000元</u>
合 計	\$ 87,000元
單位體積之操作費	\$ 14.2/1,000gal廢水
回收之乙酸乙脂每加侖售價\$3元	\$ 54.0/1,000gal廢水
淨收益	\$ 39.8/1,000gal廢水

處理乙酸乙脂溶液最大利益為可回收乙酸乙脂，其價格為\$ 5元/gal以上，以保守之價格\$ 3元/gal計算，則每1,000加侖之廢水可回收\$ 54元之乙酸乙脂。將收益與總費用相比較，1,000加侖廢水可淨得\$ 40元之收益。

利用全蒸發回收溶劑是具有相當經濟效益，另外如乙酸乙脂、丁醇，丙酮，丁酮之收，亦可得到相當純之溶劑。但對於疏水性之極性溶劑如甲醇，乙酇、異丙醇，則因(1)薄膜對此類溶劑選擇性不佳。(2)此類溶劑價格並不昂貴，故較少利用全蒸發法來回收。

3. 體積減量

要將有毒性質分離比將乙酸乙脂分離困難，其原因有二：(1)需有較大之去除率。(2)此類溶液所含物質有些是疏水性之極性化合物，因此利用全蒸發不易去除。但仍可利用全蒸發處理有毒廢水，將有毒廢水之體積濃縮，以減少最終處理之體積。以一典

型有機廢水為例，廢水中含戴奧辛(2.0%)、丙酮(0.6%)、甲醇(0.1%)。此廢水利用全蒸發處理具有回收價值，但其主要目的在減少有毒廢水之體積，以降低最終處理(如焚化)之費用；經過處理之廢水可將毒性物質濃度降至戴奧辛<0.1%，丙酮<0.05%，甲醇<0.01%。

圖18為MTR-100型之薄膜對戴奧辛、丙酮、甲醇三種溶液，處理前後之濃度，由此關係可代入(1)式，求出三種化合物之分離因子，其中以丙酮最容易分離，分離因子為50，戴奧辛和甲醇之分離因子皆相當低，介於5~10之間。因為戴奧辛是三種化合物中濃度最高且其分離因子相當低，故戴奧辛是決定處理規模大小之因子。圖19為廢水流量2,000gpd之處理流程，分為二個階段處理，可將2,000gpd之廢水濃縮至200gpd，化合物濃度由2.7%變為27%，減少90%之體積。另一種較複雜之處理系統為利用相同面積之薄膜，可達到更好之分離效果，如圖20，其是利用二個不同溫度之冷凝器收集第一階段之蒸氣，一部分凝結液至第二階段處理，另一部分迴流至第一階段進水端再處理，第二階段所產生之蒸氣也是用二個溫度不同之冷凝器收集。此法可將廢水由2,000gpd濃縮至50gpd，體積減少96%以上。

上述兩種方法處理費用之比較列於表8，此二種方法之費用較乙酸乙脂溶液之處理費用高出許多，其乃由於戴奧辛之分離因子太低，且須達到較高之去除率所致，總之雖然有機廢水利用全蒸發處理之費用相當高，但廢水經減量後可減少相當多運費及焚化費用，故仍值得採行。

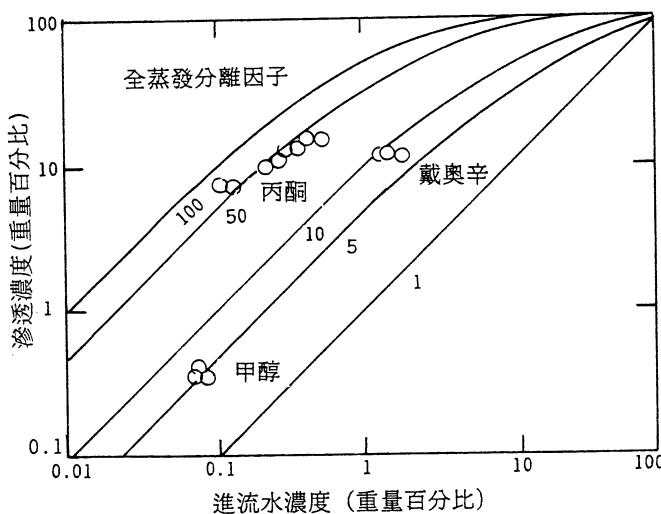


圖18 MTR-100型之薄膜處理戴奧辛、acetone、methanol三種化合物，前後濃度變化
(由此圖可求得三種化合物之分離因子)

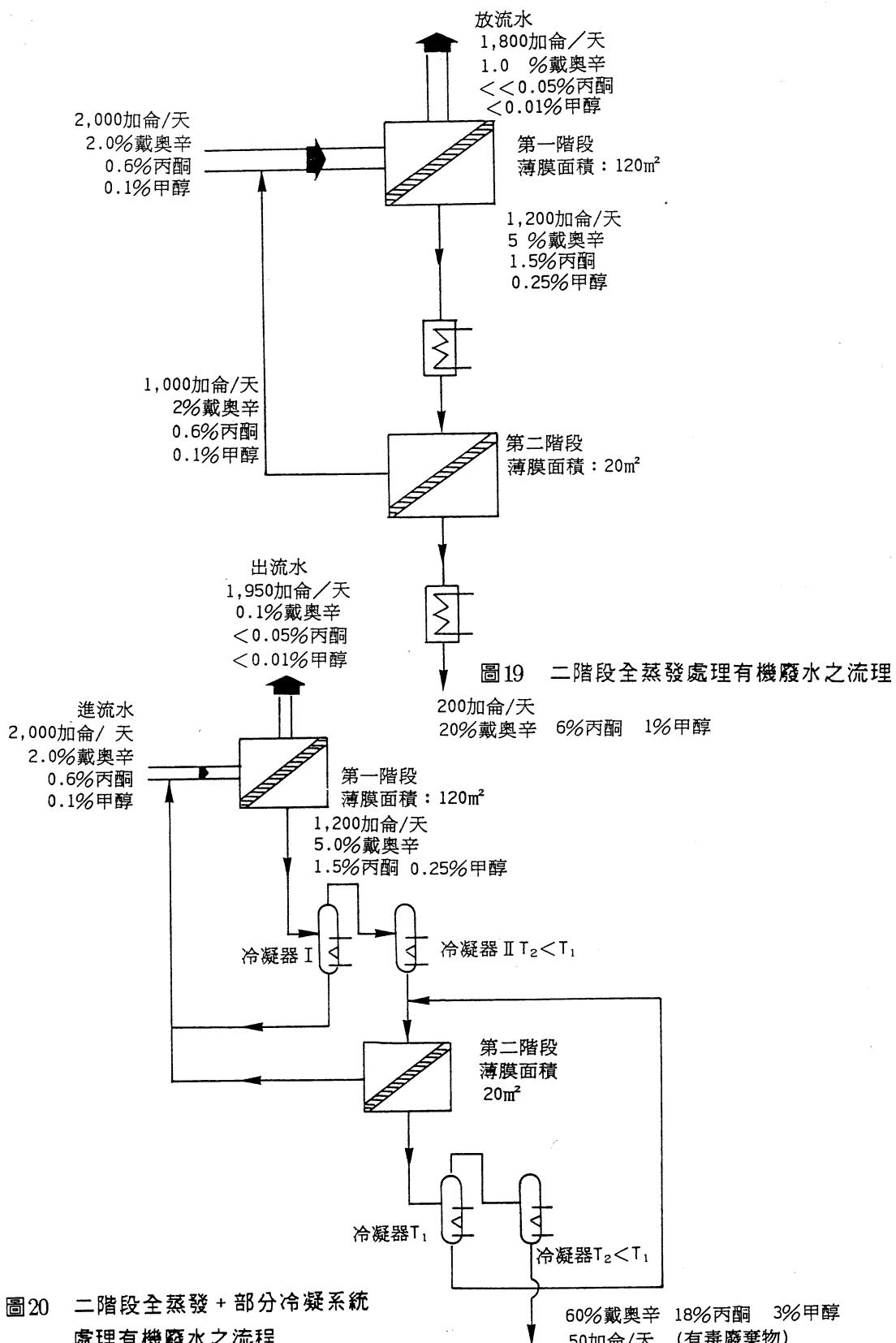


圖20 二階段全蒸發 + 部分冷凝系統
處理有機廢水之流程

表 8 全蒸發處理有機廢水費用評估(2%戴奧辛, 0.6%乙酮, 0.1%甲醇)

操作狀況	二階段之簡單處理系統	二階段處理+部份冷凝系統
• 薄膜面積	140m ²	140m ²
• 廢水流量	2,000 gal/day	2,000gal/day
• 去除率	296%	296%
• 體積減量	290%	296%
• 設備費	\$ 240,000元	\$ 270,000元
操作費		
• 薄膜更換(3年一次)	\$ 24,000元	\$ 24,000元
• 維護費(設備費之5%)	\$ 12,000元	\$ 13,500元
• 能源消耗之費用	<u>\$ 50,000元</u>	<u>\$ 55,000元</u>
小計	\$ 86,000元	\$ 92,500元
每年分攤20%之設備費	<u>\$ 48,000元</u>	<u>\$ 54,000元</u>
合計	\$ 134,000元	\$ 146,500元
單位體積之操作費	\$ 233元/1,000gal廢水	\$ 244元/1,000gal廢水
體積減量後所節省之運費及焚化費(\$ 1元/gal)	\$ 900元/1,000gal廢水	\$ 966元/1,000gal廢水
淨節省之費用	\$ 677元/1,000gal廢水	\$ 722元/1,000gal廢水

五、全蒸發與傳統處理技術之比較

全蒸發是薄膜處理技術之一，對於水中揮發性有機物之去除相當有效，而傳統去除有機物之方式有二種：(1)活性碳吸附。(2)氣提法。以上就針對這兩種方法與全蒸發做一比較。

1. 全蒸發與活性碳吸附之比較

活性碳去除有機物之原理為有機物吸附於活性碳之作用基上，以達到去除之效果，因此，產生有機物相互競爭之現象，且在吸附基將近飽和時會降低去除率。全蒸發去除有機物之原理是利用有機物與薄膜間之親和力與擴散，達到去除有機物之效果，且薄膜是由有機聚合物所組成，故可針對欲處理之有機物選擇適當之薄膜，此外，全蒸發是有機物自由吸附於薄膜之進水端，並在滲透端連續去除，所以沒有有機物競爭之現象。雖然在污染物濃度低時，以活性碳處理極有效；但在較高濃度時，因為活性碳容易趨於飽和吸附而失去吸附能力，且這些失去吸附能力之活性碳必須再生或丟棄，故將會增加許多處理費用；相反地，全蒸發處理不必消耗藥劑或吸附劑，只需定期更換薄膜即可。

2. 全蒸發與氣提法之比較

氣提法去除揮發性有機物為一個相當普遍之方式，但氣提法只限於去除空氣中分壓大於水中分壓（亨利常數大者）之化合物，若以氣提法處理地下水，常由於鐵之氧化或碳酸鹽沉澱，使得氣提管柱污濁而減少去除效率，結果必須增加處理費用。根據研究指出，鐵之氧化或碳酸鹽沉澱，造成氣提管污濁之現象是為氣提法操作之限制因子。除了上述之限制外，除非氣提後逸出之空氣有加以處理，否則只是將水污染轉為空氣污染，而處理逸出空氣最普遍之方法是活性碳吸附（活性碳使用之限制已於前面提及在此不重覆敘述）。全蒸發處理中，由於鐵氧化或碳酸鹽致使污濁之現象，將較氣提法少，原因是無空氣加入水中，故不會使鐵氧化或二氧化碳與離子結合形成碳酸鹽。

六、結語

全蒸發處理是目前正在發展之新技術，由前文中我們可看出全蒸發處理具有多項用途，且有佔地面積小，操作容易等優點，可知往後全蒸發具有相當大的發展潛力。因目前薄膜製造技術尚未發展成熟，故並非所有有機化合物皆可利用全蒸發處理，目前只有疏水性揮發有機物較適合利用全蒸發處理，例如：氯化有機物、石油腦、甲苯、苯及其他性質相似之有機物。

七、參考文獻

- (1) Nguyen.T.Q. and Nose k., Extraction of Organic Contaminants in Aqueous Solutions by Pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 30, 11-22, 1987.
- (2) Blume, I., Wijmans.J.G. and Baker R.W., The Separation of Dissolved Organics from Water by Pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 49, 253-286, 1990.
- (3) Lipski, C., Organic Compound Removal from Water by Pervaporation, *Wastewater Technology Centre Newsletter*, October 14, 1989.
- (4) Federal Register, Volune 52, #74, page 12866-12874, April 17, 1987.
- (5) Rautenbach , R. and Albrecht,R., Membrane Processes, John WILEY & SONS, 144-164, 363-421, 1989.
- (6) Zhu, C.L., Yueng , C.W., Fried, J.B., Greanberg, D.B., Pervaporation Membranes A Novel Separation Technique for Trace Organics, *Environmental Process*, 2, 132, 1983.
- (7) Eutache, H. and Histi, G., Separation of Aqueous Organic Mixtures by Pervaporation and Analysis by Mass Spectrometry or A Coupled Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, *Journal of Membrane Science*. 8, 104, 1981.

- (8) Hoover, K.C. and Hwang, S.T., Pervaporation by A Continuous Membrane Column, Journal of Membrane Science, 10, 253, 1982.
- (9) Schissel, P. and Orth, R.A., Separation of Ethanol-Water Mixtures through thin , Composite Membranes, Journal of Membrane Science, 17, 109, 1984.
- (10) Bell, C.-M., Gerner, F.J. and Strathmann H., Selection of Polymers for Pervaporation Membranes Journal of Membrane Science, 36, 315-319, 1988.
- (11) Psaume, R., Aptel, Ph., Aurelle, Y., Mora, J.C. and Nersillon, J.L., Pervaporation : Importance of Concentration Polarization in the Extraction of Traced Organics From water, Journal of Membrane Science, 36, 373-384, 1988.
- (12) Wijmans, J.G., Kaschmirek, J., Daridson, J.E. and Baker, R.W., Treatment of Organic-Contaminated Waste Water Streams by Pervaporation , Environmental Progress, 9, 262, 1990.
- (13) Lipski, C. and Cote, p., The Use of Pervaporation for the Removal of Organic Contaminants from Water. Environmental Progress, 9, 254 1990.