

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

下落液膜結冰之純化研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2212-E-002-095-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學機械工程學系暨研究所

計畫主持人：周賢福

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 6 月 26 日

下落液膜結冰之純化研究

Water Purification by Freezing of Falling Liquid Film

計畫編號: NSC91-2212-E-002-095

執行期限: 91年8月1日~92年7月31日

主持人: 周賢福 國立台灣大學機械系教授

一. 摘要(關鍵詞: 下落液膜、污水純化度)

由於傳統處理污水方式已逐漸無法達到政府要求的污水排放標準，而下落液膜結冰操作具有熱質傳良好及較節省能源等多項優點，應可替污水防治工程提出一個更有效且具經濟效益的解決辦法。本研究以實驗方式探討各種不同操作條件下，如污水流量、溫度及濃度、冷凍液流量及溫度、結冰時間、傳熱面傾斜角度和預先結冰等，對下落液膜結冰之影響，以找出適當的實驗條件，進而達成污水純化之目的。

研究結果顯示當傳熱速率愈慢時，污水純化度愈高，但過低之傳熱速率反而會造成純化度下降。於板面完全潤濕之情況下，盡量降低污水流量及溫度、適當增加結冰時間和採用預先結冰操作，不僅可得到較大之結冰量，且有助於結冰品質之改善。至於降低傳熱面傾斜角度雖不利於結冰量之獲得，但卻能有效地提升污水純化度。

Abstract (Keywords: falling film, degree of purification)

As conventional process for treating waste water can not meet the stringent requirement of the environment protection gradually, a more efficient way of treatment is needed. Since the freezing operation of falling film has many advantages, including very high heat and mass transfer, it could possibly offer a more effective and economical method for the issue. The objective of the present study is to perform an experimental investigation on the controlling parameters associated with the freezing phenomenon of falling film, including the flow rate, inlet temperature, and the inlet concentration of the waste water, the flow rate and the inlet temperature of the refrigerant, the time of ice formation, the inclined angle of the heat transfer plane, and the effect of pre-existing nucleus of crystallization. Optimal running conditions for treating the waste water is to be found.

The results of the experimental studies show that the lower the heat transfer rate, the higher the degree of purification. However, degree of purification will decrease when the heat transfer rate is much too low. For a completely wetted surface, further reduced flow rate and inlet

temperature of the waste water, and increased time of ice formation will not only get more quantity of ice formation but also improve the quality of ice formed. With pre-existing nucleus of ice crystal on the surface the process will result the same trend. Although reduction of the inclined angle of the heat transfer plane has negative effect on the quantity of ice formation, it can improve the degree of purification effectively.

二. 計畫緣由與研究目的

近年來由於工業迅速發展，各類型工廠遍佈全國各地，但非生產性之人文活動環境往往因經濟因素而被忽略，以至於各類污染物質任意地被傾倒於河川、湖泊，乃至於海洋，造成工業廢水嚴重污染問題，而影響侵蝕到飲用水源和農業灌溉水源。另一方面，由於地表之水質受到污染，工廠乃轉向於抽取地下水源，因而造成之地層下陷與海水倒灌、使自然生態受到嚴重破壞，這些卻是工業經濟發展獲得之成果所無法彌補的。由此可知，廢水污染問題在台灣已因工業發展而極為嚴重，因此工業廢水污染防治已成為當前水污染防治的重要課題。

處理污水之方法一般可分為三種：一是加熱水溶液，利用溶液與溶質沸點不同的物理性質，使沸點較低者先蒸發，然後再視所將蒸發者冷凝回收利用，或直接取回未蒸發者。此種方式可獲得相當潔淨之水、但由於一大氣壓下水沸騰成為蒸汽時的蒸發潛熱高達 2257kJ/kg，相當耗費能源，且蒸汽體積龐大，故以此方式處理污水不甚經濟。第二種方式是隔膜滲透法，利用分子大小之差異可穿透不同孔隙之隔膜，而達到分離之目的。不過這種方式必須十分了解污水中各物質的特性，才能選擇適當之隔膜，達到分離污水及水中污染物的效果，因此若是污水中之內含物相當複雜時，則需要相當多種的隔膜，甚至無法找到適合的隔膜來達到之目的。此外採用隔膜法需時甚長：且隔膜價格昂貴又需經常更換才能保持良好的操作狀況，因此並不符合經濟要求。第三種是目前處理污水常採行的生物分解法，利用細菌來分解污水中之有機物，雖然此一方式可達到目前政府所要求的污水排放標準，但是並無法達到水資源回收再利用之目的。

針對上述現有的污水處理方式、工程人員實在有必要做進一步的研究改良，以達水資源回收再利用之目標，並且設法減少污水處理過程中的能源耗費。因此本研究提出的另一種污水處理方法，即利用冷凍污水之方式來分離溶劑(水)與溶質(有機污染物)，由於物質凝固點不同，結冰可用來達到分離溶劑與溶質之目的，此方式亦可應用於海水淡化上。由於在一大氣壓下水凝結成冰之潛熱僅為 332.78kJ/kg，遠低於水蒸發時之潛熱，因此能大幅節省能源的使用量。不過因為得使用價位較高之冷能，若使操作過程儘量接近熱力學上之可逆條件，如降低熱傳之溫度差，減少流體在管內運輸之壓力差及摩擦力等，則能源耗費問題便能有所改善。

三. 文獻探討

關於流體結冰的文獻方面，由於流體結冰屬固化現象，而固化可分為兩大類，一是純物質，有明顯的固液介面；另一種是多成分物質，其液相和固相之間為一多相區，此多相區呈現糊狀(mushy zone)，為液體溶質和體晶體的混合[1]。本研究處理的污水多屬於後者，因此必須更深入瞭解其固化現象。在固化分離的研究方面，Chalm 與 Rutter[2]曾提出組成過冷度理論(constitutional supercooling theory)，以預測流體在結冰介面處的穩定度。研究發現當過冷程度超過某一界限後，結冰面會變成如孔狀(cellular)或樹枝狀(dendritic)般的不平滑結構，此時污水中的污染物(溶質)較不易與固體冰層分離而影響了成品品質，然而經由適當的擾動固液界面處來增強溶質離開界面處的輸送速度或維持適當的結冰速率等方式，將可大幅降低過冷程度，而形成一平滑之透明冰層[3,4]。

垂直下落液膜之流動情形受到三種力量的影響最大，即重力、剪應力和表面張力。由於重力之存在，會造成液膜呈現波動的特性，而表面張力與剪應力則會抑制波動情形的產生。此一波動現象會造成流場液塊之高度擾動，翻滾液塊攜帶了大部份的流量，而基底液層只攜帶的十分之一的流量，這種所謂表面翻滾(surface renewal)的效果，正是垂直下落液膜具有高熱質傳率的主要原因(Brauner[5])。

本研究的主旨即針對熱質傳效率良好而又具有較小壓力降之下落液膜結冰現象進行實驗研究，觀察量測其熱質傳情形、結冰量及結冰品質，以瞭解採用結冰方式達成水資源回收再利用之可行性。

四. 研究方法

(一) 實驗系統

實驗系統的示意圖如圖 1，測試段的主體為

一導熱性良好之銅板，未處理之污水自銅板外側頂端沿壁面自由流下，形成下落液膜，而冷凍液則於銅板內側建構成的管路由下往上流動，經由銅板與污水進行熱交換，此種反向對流的熱交換方式具有較佳之熱傳效果。當銅板內側冷凍液之冷凍能力足夠時，它會由銅板外側污水處吸收大量之結冰潛熱，使原本預冷至接近凝固點之污水液膜開始在壁面上結出透明冰晶。而污水穩定結冰時會將其污染物成份排擠出冰層，此時污水濃度會逐漸提高，並從冰晶外側流下，流出結冰操作箱之未結冰污水即經過濃縮的高濃度污水。

本研究中之污水處理乃是針對污水中的化學需氧量值(COD)加以改善，由於葡萄糖水溶液之操作濃度容易控制，且檢測污水與乾淨冰水之化學需氧量值所需的反應時間較短，故本實驗中污水乃採用葡萄糖水溶液做為替代。至於冷凍液方面，因本實驗需使下落水溶液結冰，故冷凍液之操作溫度需低於 0°C，而酒精之冰點低於-15°C，且其吸熱、散熱效果良好，溫度易於控制，故本實驗採用酒精作為冷凍液。

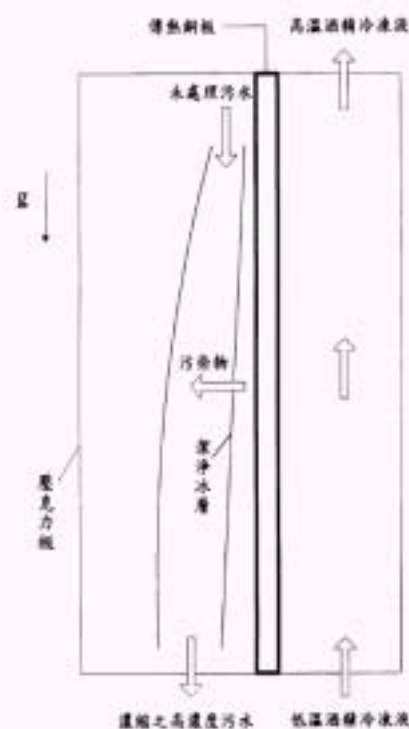


圖 1 實驗系統示意圖

(二) 實驗設備與步驟

實驗設備的主體如圖 2 所示，主要分為二個迴路，一為污水迴路，另一為冷凍液迴路。

(1)污水迴路:污水(以葡萄糖水溶液模擬)自 2 號桶中經由泵浦輸出，於結冰操作箱內之銅板外側頂端落下，經由銅板內側之冷凍液(酒精溶

液)冷凝後，一部份於銅板表面結冰，而未結冰之污水則落至結冰操作箱下方的盛接桶，至於銅板外側所結之冰在融化後則流入一盛接桶。

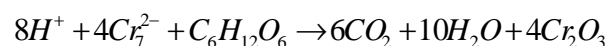
(2)冷凍液迴路：冷凍液自3號桶中經由泵浦輸出，於結冰操作箱內之銅板內側管路中由下往上流動，和銅板外側較高溫之污水進行熱交換，最後經由結冰操作箱頂端流回3號桶中。

結冰操作箱長140mm、寬110mm、高650mm，由透明壓克力板所構成，結冰操作箱內則垂直固定一長650mm、寬110mm、厚1mm之銅板，其實際之有效結冰面積約為0.49m²，至於銅板內側管路之寬度則為8mm。銅板內、外側先以40號粗砂紙加以研磨，增加其表面粗糙度，使水溶液在板面上有較佳的潤濕性，並於銅板外側表面上每隔10mm貼附一寬2mm之薄銅箔，藉以破壞水溶液之表面張力，使水溶液能均勻地分佈於板面上。若銅板未經前述步驟之處理，則將會因流體本身之內聚力，使流體收縮成最小表面積的分佈狀態、而無法達到良好的熱傳遞效果。

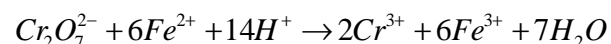
結冰操作箱的污水側頂端置有一根分佈管，其分佈口距板面20mm，以使污水能均勻地分佈於銅板表面上；污水側底端則鑽有一孔，連接塑膠管，使未結冰之污水(或冰水)流入位於結冰操作箱下方的污水(或冰水)收集桶。冷凍液則於頂端及底端各鑽一孔，連接塑膠管，形成一密閉的循環迴路，讓冷凍液能於銅板內側管路中由下往上流動，與污水進行熱交換。

(三) 水中化學需氧量檢測實驗

將污水試樣(即葡萄糖水溶液 C₆H₁₂O₆)以及在銅板外側生成的冰融化後所得之冰水試樣、經酸化步驟處理後，加入過量的重鉻酸鉀溶液、使之與污水或冰水中之有機物(葡萄糖)成份作用，迴流煮沸，其化學反應式為：



待反應完全後，剩餘之重鉻酸鉀成份以硫酸亞鐵銲溶液加以滴定。其化學反應式：



由所消耗之硫酸亞鐵銲溶液量，可求得水樣中之「化學需氧量」(COD, Chemical Oxygen Demand)。以表示水樣中可被氧化之有機物含量。在此並定義純化度(Degree of Purification), DOP = 污水 COD/冰水 CODI 值。

五. 結果與討論

本研究之目的是針對下液膜結冰之污水處理進行實驗，觀察其熱傳現象、結冰量及結冰品質，期望能找出適當的操作條件，以達成污水純化之目的。研究方法主要採實驗量測，藉由傳熱板內側低溫冷凍液以對向平行流之方

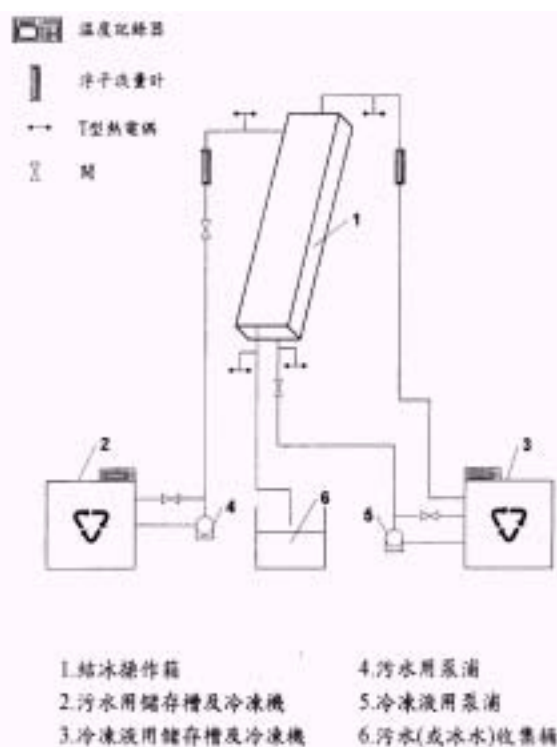


圖 2 實驗設備圖

式使平板外側之污水下液膜結冰，以獲取潔淨之水質。影響實驗結果之因素包含污水流量及溫度、冷凍液流量及溫度、結冰時間長短、污水濃度、傳熱面傾斜角度(指傳熱板與水平方向之夾角)、板面是否預先結冰等。針對上列操作條件進行實驗，以探討不同實驗條件對總熱傳量、平均總熱傳係數、平均結冰厚度及污水純化度(DOP)之影響，以下將分別加以討論。

(1) 熱傳量與平均總熱傳係數

1. 隨著污水流量增加或冷凍液流量增加，流體於傳熱板表面之流動速度會增快，產生較佳之擾動性，因而提升了對流熱傳係數，故熱傳量隨之增大。

2. 當污水溫度愈高或冷凍液溫度愈低時，傳熱板兩側之溫差愈大，因此熱傳量增大。

3. 隨著結冰時間增加，板面之冰層厚度會逐漸成長、即熱阻抗變大，故熱傳量會隨之降低；此外冷凍機之冷凍能力不足，無法將送回之高溫冷凍液立即冷卻至所操作溫度、也是造成熱傳量降低的另一原因。

4. 當傳熱面傾斜角度增大時，污水於平板表面之流動速度會增快，擁有較佳的擾動性。故熱傳量會隨之增加(如圖 3 所示)。

5. 由於冰層厚度逐漸成長，故平均總熱傳係數隨結冰時間增加而下降，且結冰量愈大之操作條件，其下降幅度愈大。此外熱傳量愈大之操作條件，其熱傳係數也愈大(如圖 4 所示)。

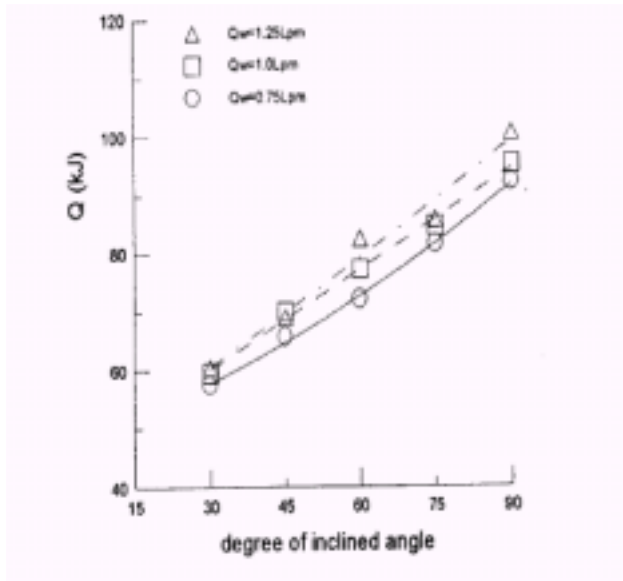


圖 3 傾斜角度與總熱傳量關係圖

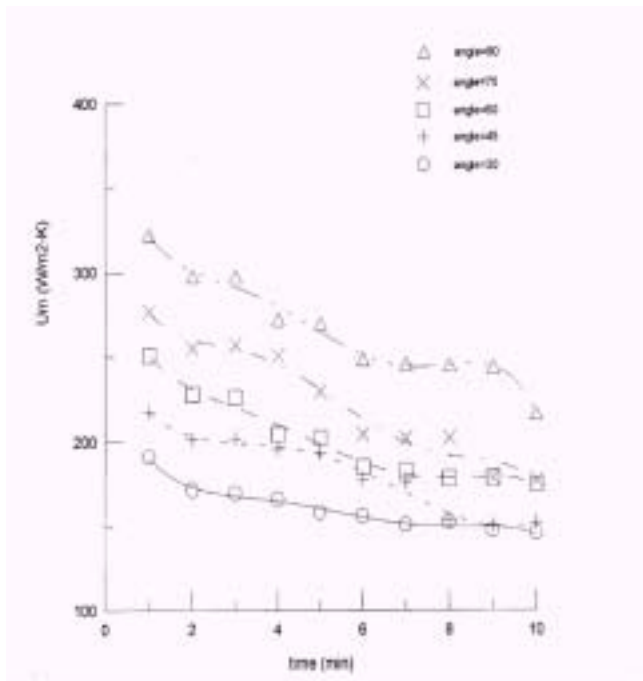


圖 4 平均總熱傳係數與時間關係圖

(2) 平均結冰厚度

1. 雖然熱傳量是隨污水流量增大而遞增，但當污水流量愈大時，需要使污水降低溫度之冷凍能力也愈大，故冷凍液之冷凍效果多用在降低污水溫度上，而用在吸收污水潛熱之冷凍量則相對減少，因此結冰厚度隨著污水流量增大而遞減(如圖 5 所示)。至於增大冷凍液流量則會使結冰厚度增加。

2. 無論是降低污水溫度或降低冷凍液溫度，皆可使結冰厚度增加。且污水溫度愈低，其結冰量增加幅度愈大。

3. 結冰厚度隨結冰時間增加而增厚。若持續增加結冰時間，推測結冰量會達到某一極限值

而無法再繼續增加。

4. 當傳熱面傾斜角度增大時，污水於表面之流動速度加快，會使部份預先結好之冰晶流失，不利於冰附著於傳熱板上，但熱傳量是隨傾斜角度增大而遞增。由於此兩種相互抵觸之效應中，熱傳量仍具有較大之影響力，故結冰厚度是隨著傾斜角度增大而遞增(如圖 6 所示)。

5. 預先結冰對於污水下液膜操作具有很大的影響。於本實驗中，若不預先結冰，即使採用最有利於結冰之操作條件，仍無法在板面上凝結出任何冰層。

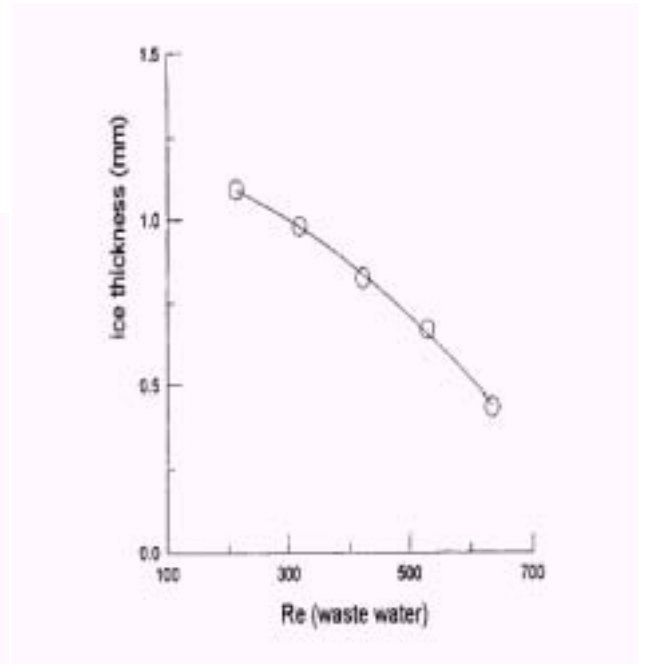


圖 5 污水雷諾數與平均結冰厚度關係圖

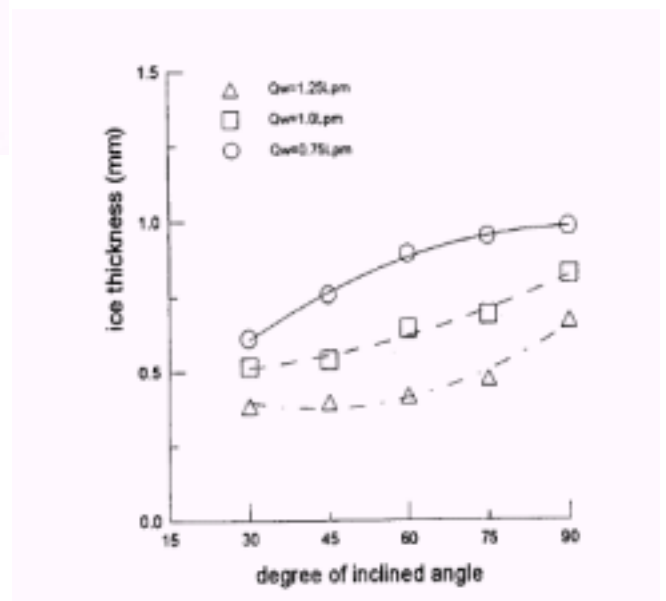


圖 6 傾斜角度與平均結冰厚度關係圖

(3) 污水純化度

1. 於板面完全潤濕之情況下，隨著污水流量增大，其熱傳量愈大，結冰速度愈快，水中之有機物（葡萄糖）來不及在結冰過程中擴散出來，因而所結之冰內含有較多有機物，造成純化度下降（如圖 7 所示）。

2. 隨著冷凍液流量增大或冷凍液溫度下降，污水純化度將先增後減。這是由於當熱傳量過低時，冰層生長將十分不順利，因而較容易於結冰過程中困住部分污水，故純化度反而會下降（如圖 8、9 所示）。

3. 降低污水溫度將有助於純化度之提升。由於結冰量及純化度皆隨污水溫度降低而增加，故進行下液膜結冰操作時，應盡量降低污水溫度，以達到較佳之污水處理效果。

4. 平均熱傳量隨著結冰時間增加而遞減，因此污水純化度將隨之上升。

5. 於本實驗操作條件下，污水濃度對純化度之影響並不大。

6. 當傳熱面傾斜角度較小時，雖然其熱傳量減少許多，但由於污水流動速度較慢，冰層易於成長，不會在結冰過程中困住大量污水，故污水純化度將隨著傾斜角度減小而增加（如圖 10 所示）。

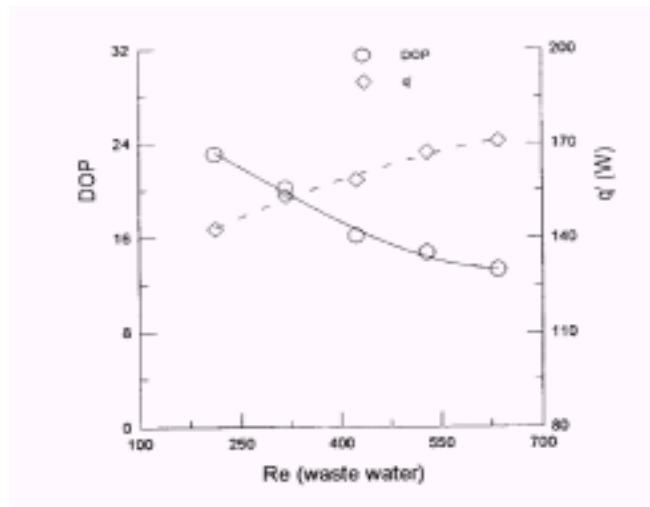


圖 7 污水純化度與平均熱傳量比較圖

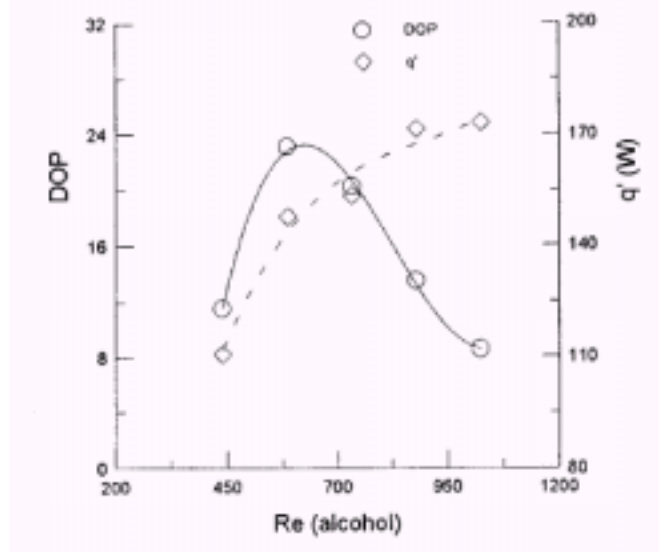


圖 8 污水純化度與平均熱傳量比較圖

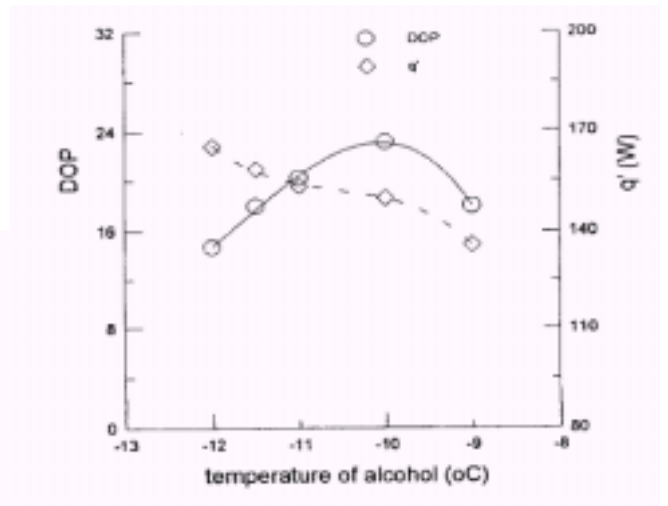


圖 9 污水純化度與平均熱傳量比較圖

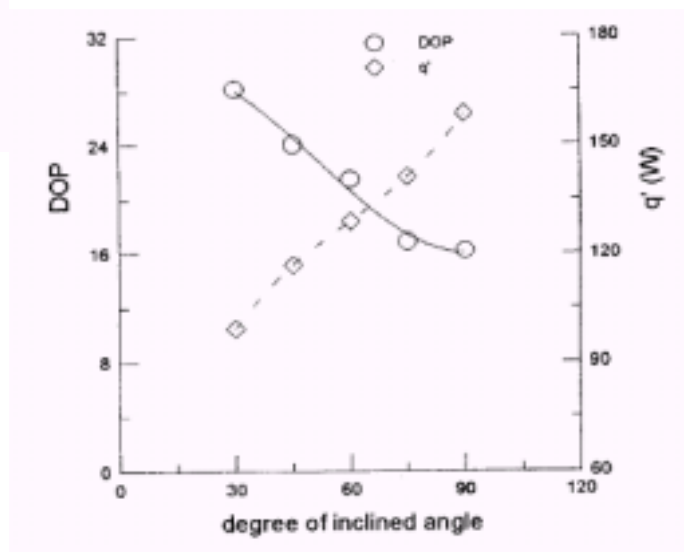


圖 10 污水純化度與平均熱傳量比較圖

六. 結論

本研究提出下落液膜在平板上結冰的新污水淨化處理方法，希望能利用其良好熱質傳特性，經濟有效處理污水。研究過程探討污水流量、溫度及濃度、冷凍液流量及溫度、結冰時間、傳熱面傾斜角度、預先結冰等，對於下落液膜在平板上結冰的影響，以找出適當的操作條件，來達成最佳化純化作用。

研究結果顯示當傳熱速率愈慢時，污水純化度愈高，但過低之傳熱速率反而造成純化度下降。於板面完全潤濕之情況下，盡量降低污水流量及溫度、適當增加結冰時間和採用預先結冰操作，不僅可得到較大之結冰量，且有助於結冰品質之改善。至於降低傳熱面傾斜角度雖不利於結冰量之獲得，但卻能有效地提升污水純化度。

七. 參考文獻

- [1] Viskanta, R., 1998, "Heat Transfer during Melting and Solidification of Metals," *Journal of Heat Transfer*, Vol. 110. pp. 1205-1219
- [2] Chalmer, B., and Rutter, J. W., 1953, "A Prismatic Substructure Formed during Solidification of Metals," *Canadian Journal of Physics*, Vol. 31, pp.15
- [3] Fukusako, S., and Seki, N., Fundamental Aspects of Analytical and Numerical Methods on Freezing and Melting Heat-Transfer- Problems, *Ann. Rev. Num. Fluid Mech. Heat Transfer*, Vol. 1, p.351, 1987.
- [4] Shoichiro, F., and Masashiko, Y., Recent Advances in Research on Water-Freezing and Ice-Melting Problems, *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol.6, P.90, 1993 .
- [5] Brauner, N., 1989. "Modeling of Wavy Flow in Turbulent Free Falling Films," *Int J. Multiphase Flow*, Vol. 15, pp. 505-520.
- [6] 水中化學需氧量檢測方法重鉻酸鉀迴流法，行政院環境保護署公報，Vol. 9(n2)，p.66, 1996.