

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

水資源回收及處理系統之開發與研究(I)

：結合螯合反應之奈米過濾薄膜去除廢水中重金屬之研究

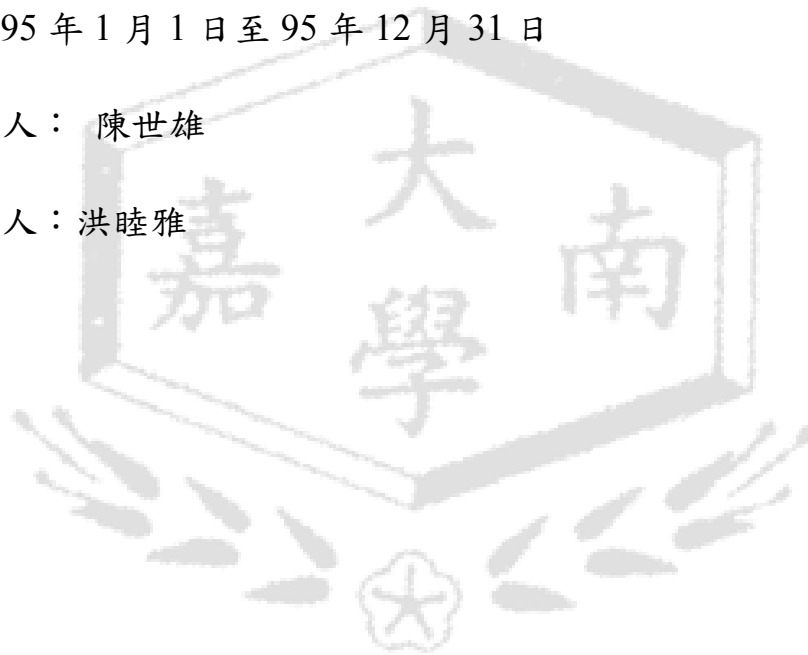
計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE9504

執行期間：95年1月1日至95年12月31日

計畫總主持人：陳世雄

子計畫主持人：洪睦雅



執行單位：環境科學與工程系

中華民國 96 年 1 月 7 日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

子計劃(4): 結合螯合反應之奈米過濾薄膜去除廢水中重金屬之研究

(一)摘要

本文擬添加螯合劑奈米過濾系統探討應用於去除水中之重金屬離子之性能。於實驗中分別將添加不同種類之螯合劑，並於薄膜透過實驗中加入做為前處理，進行金屬螯合反應增進過濾成效。於金屬的去除方面本研究將探討當螯合劑之添加量超過臨界濃度時之去除效果，並且隨著濃度增加探討對透水率與極化現象之影響，而實驗中亦將使用混合螯合劑前處理方式，希望可大幅提升奈米過濾系統之分離性能，並進行反應條件對去除效率影響之初步探討，除了找出活性最佳的操作條件，同時也探討反應條件的改變對重金屬離子去除效率之影響。

(二)研究動機與文獻回顧

台灣公共給水水源因受家庭污水、工業廢水、畜產廢水及其他來自自然界之污染，致使原水中常含有大量金屬離子等溶解性的污染物質。由於台灣近十幾年來高科技產業蓬勃發展，電子相關產業製造廠數目不斷的增加，產能不斷的擴充，而在這些產業之製程中如：表面處理、防銹處理、接著處理或電鍍處理等過程中，常產生大量含有各種高濃度、高毒性如銅、鉛、鎳、鎘、錫、鋅、鉻、汞等重金屬之工業廢水，而這些重金屬工業廢水之排放，除造成台灣生態環境重大之衝擊之外(1-5)，並嚴重污染飲用水之水源，對國民健康之威脅甚巨，所以對於原水中金屬離子之去除，亦已成為目前，然而傳統淨水處理程序僅對構成濁度之微粒物質有較佳去除效果，但對此類溶解性的污染物質去除效果則相當有限。所以目前自來水事業單位正積極引用高級處理技術來增進提昇處理效果，而薄膜技術應用於淨水處理被視為是一積極有效的處理方法。然而在薄膜技術中雖然逆滲透(Reverse Osmosis, RO) 方式能非常有效的去除上述之污染物質，惟其需高操作壓力且產水率低。根據相關研究顯示(6-8)，以較低操作壓力且高產水率之超微過濾(Nanofiltration, NF)，配合螯合劑前處理程序對金屬離子等之去除成效良好，故基於經濟性及可行性之考量，此種處理程序可以做為高級淨水程序之選擇。

薄膜分離技術主要原理係藉由篩濾作用(sieve action)使溶液在受壓力的狀態下流經一適當孔徑的薄膜，其中較大尺寸的溶質，則無法通過薄膜而達到分離效果(9)，薄膜分離因只以

操作壓力差為驅動力，因此容易操作，並且具有高度選擇性、可模組化、機動性高與設備密集化等優點，若分離或濃縮液無化學性質變化則不影響其後續利用價值。但薄膜分離系統卻也具備濃度極化、積垢、結垢(scaling)等阻塞現象，而且薄膜的使用壽命一般較短，操作一段時間後必須更換。

目前薄膜分離技術上依薄膜的孔徑主要區分為以下三種：

- (1) 微過濾(microfiltration, MF)：為多孔性薄膜，能有效去除懸浮液中 0.05~10 μ m 粒徑之微粒、微生物及微膠體等物質。
- (2) 超過濾(ultrafiltration, UF)：超過濾薄膜孔徑以分子量截斷(Molecular Weight cut-off, MWCO)來表示，其範圍在 100~300000 Dalton(0.002~0.05 μ m)之間，並且孔徑的定義為特定分子量的球形蛋白質濾除率達到 90%，所對應的超過濾薄膜孔徑大小就定義為該分子量。
- (3) 逆滲透(revers osmosis, RO)：RO 薄膜並沒有可界限的細孔，僅有聚點體纖維間有間距(3~1000 \AA)，去除物質為無機鹽類到蔗糖(約為分子量 350Da)。

超過濾膜係指薄膜孔徑約在 2~200nm 約分子量範圍 3000~300000Dalton 之間，此孔徑的薄膜因孔徑較大，並無法有效分離溶液中的金屬離子或較小分子量的溶解性有機物質，因此為了改善分離效果，在過濾液中加入適當的界面活性劑使其形成較大團聚的微胞，並由微胞將水中物質溶入或於表面吸附，形成較大的分子化合物，此時微胞的直徑約在 3~30nm 間，則可藉由 UF 膜的過濾將溶液中物質予以分離，達到濃縮或排拒之效果，此種程序則稱為微胞強化超過濾(MEUF, Micellar-enhanced ultrafiltration)()，在薄膜分離過程中加入錯合劑(complexing agents) 的構想是由 Michaels 於 1968 年最先提出。而微胞強化超過濾技術則是在 1979 年(10-11)所提出，之後相繼利用此分離程序來分離水中污染物。尤其是應用微胞薄膜分離技術在分離水中的金屬離子部份效果相當顯著。

本研究主要目的是藉由水中加入適量的螯合劑藉以吸附水中金屬離子等溶解性污染物質，後續再以超微過濾(Nanofiltration, NF)去除。在實驗過程中，首先求取單一或混合螯合劑，當溶液中之溫度與溶解性污染物質種類和濃度等操作條件變換下之濃度值。同時在實驗進行中亦分別改變水中金屬離子濃度、螯合劑種類及濃度與水溫等，來探討薄膜過濾去除之機制。並藉由薄膜孔徑等之變化，來求取實驗之最佳操作條件，並將觀察過濾前後膜面之型態變化。

(四)研究方法與步驟

超薄膜之合成

超薄膜之製備以高分子披覆法方式進行為主，將親水性高分子如AA, HEMA等高分子進行表面之披覆。

孔隙性基材膜之製備

孔隙性基材膜是以非溶劑添加法製備，基材膜之材料為目前氣體分離常用之 polycarbonate 及 polysulfone, 以 polycarbonate 或 polysulfone 溶於二氯甲烷中，配製成 8wt% 之鑄膜溶液，待鑄膜溶液攪拌均勻時加入 5-6ml DMF (N,N dimethyl foramide) 再攪拌 4 小時，所得溶液靜置至無氣泡時於光面玻璃板上鑄膜，以 300 μ m 之鑄膜刮刀將高分子鑄膜液於玻璃板上成膜。

物性測試

薄膜孔隙之量測

為了瞭解所製備而成之薄膜其孔隙之關係，一般可藉由孔隙之量測來加以瞭解。且由真實密度 (True density) 之定義可知真實密度是以薄膜總重量除以薄膜中含聚合物體積的密度。而此部份之密度量測，就是利用密度測試計 (AccuPyc-1330) 量測薄膜的真實密度。其步驟為：實驗時，先將預測量之薄膜經真空抽器處理並剪成碎片，目的是為了方便將測量物放入 Cell 中，秤取薄膜碎片，記錄其正確重量；將此薄膜碎片放入密度計中利用氬氣及理想氣體方程式，即可測出薄膜之體積，再利用先前介紹之計算方法，將可推算出薄膜中聚合體之密度。並且重複上述之步驟 10 次，取其平均值。

掃描式電子顯微鏡 (SEM)

將乾燥之薄膜剪成一小片，以銀膠固定後，真空下蒸鍍一層金 (厚約 400Å)，使試片成為電導體，然後進行電子顯微鏡的表面掃描觀測複合膜表面與切面之結構。使用國科會台南貴儀中心掃描式電子顯微鏡 (SEM)。

廣角度 x-ray 繞射

將薄膜裁成 1 平方公分之測試片，置於廣角度 x-ray 繞射儀 (waxd)，掃描角度 5-35 度，藉 x-ray 繞射圖可得高分子之結晶度與晶格長度，使用國科會台南貴儀中心 x-ray 繞射儀。

金屬離子之去除率

在金屬離子部分，以含水氯化銅等鹽類所調配之水溶液做為人工所配製的水樣。精秤一

定量的氯化銅等鹽類溶於經定量瓶所定量的 5 公升去離子水中，經攪拌待其完全溶解，並取適當水樣由火焰式原子吸收光譜(AAS)分析其溶液中 Cu^{2+} 濃度，其濃度約為 10 mg/l Cu^{2+} 。

將所配製的氯化銅等鹽類溶液，放入過濾裝置儲槽中，同時添加適量的螯合劑。緊接著依所設定之過濾時間啟動過濾裝置過濾 2 小時，並於過濾 5、10、20、30、60、120 分鐘時進行取樣分析濾液中離子殘留量，同時全程以電子天平記錄質量流量並傳入電腦中計算過濾液的流量變化。每批實驗終了後，變更操作條件，重複上述之操作步驟。

結果與討論

鈉離子化薄膜改變操作溫度對金屬離子之去除率與流量

研究中以 0.1M NaCl 對 $21.4\text{wt}\%$ 聚吡啶高分子非對稱薄膜進行離子化程序；以鈉離子化薄膜為濾材對金屬離子溶液 Na_2SO_4 1000ppm 進行過濾，改變其操作溫度，由 20°C ~ 60°C ，固定壓力 20kg/cm^2 ，過濾時間為一小時。由圖 1 所示，在操作參數低溫 20°C 時有良好的去除效果，約為 26% 左右，而變換其操作參數溫度時，對金屬離子溶液的去除率也隨之降低，到達 60°C 時去除率約為 20% 左右；而溫度的變化對流量也有極大的影響，流量隨著溫度的提高相對的有增加的趨勢，在 20°C 時流量為 $20.2 \text{ kg/m}^2 \text{ hr}$ ，溫度提高至 60°C 時其流量則增加為 $41.54 \text{ kg/m}^2 \text{ hr}$ 。

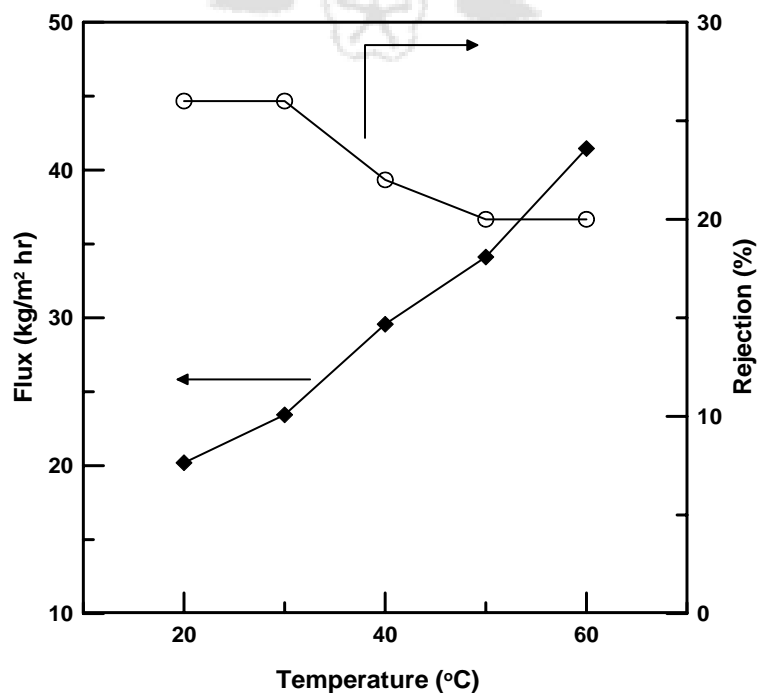


圖 1 0.1M 鈉離子化薄膜改變操作溫度對金屬離子之去除率與流量

0.1M 鈉離子化薄膜改變操作壓力對金屬離子之去除率與流量

研究中以 0.1M NaCl 對 21.4wt% 聚吡啶高分子非對稱薄膜進行離子化程序；以鈉離子化薄膜為濾材對金屬離子溶液 Na_2SO_4 1000ppm 進行過濾，改變其操作壓力，由 $5 \text{ kg/cm}^2 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$ ，固定溫度為 20°C ，過濾時間為一小時。由圖 2 所示，在操作參數壓力 20 kg/cm^2 時其去除效率，約為 25% 左右，而將其操作參數壓力降低時，對金屬離子溶液的去除率也隨之升高，變換至 5 kg/cm^2 時去除率上升 3% 左右，約為 28%；而操作壓力變化對流量也有具有影響，流量隨著壓力的提高相對的有增加的趨勢，在 5 kg/cm^2 時流量為 $16.54 \text{ kg/m}^2 \text{ hr}$ ，壓力提高至 20 kg/cm^2 時其流量則增加為 $23.4 \text{ kg/m}^2 \text{ hr}$ 。

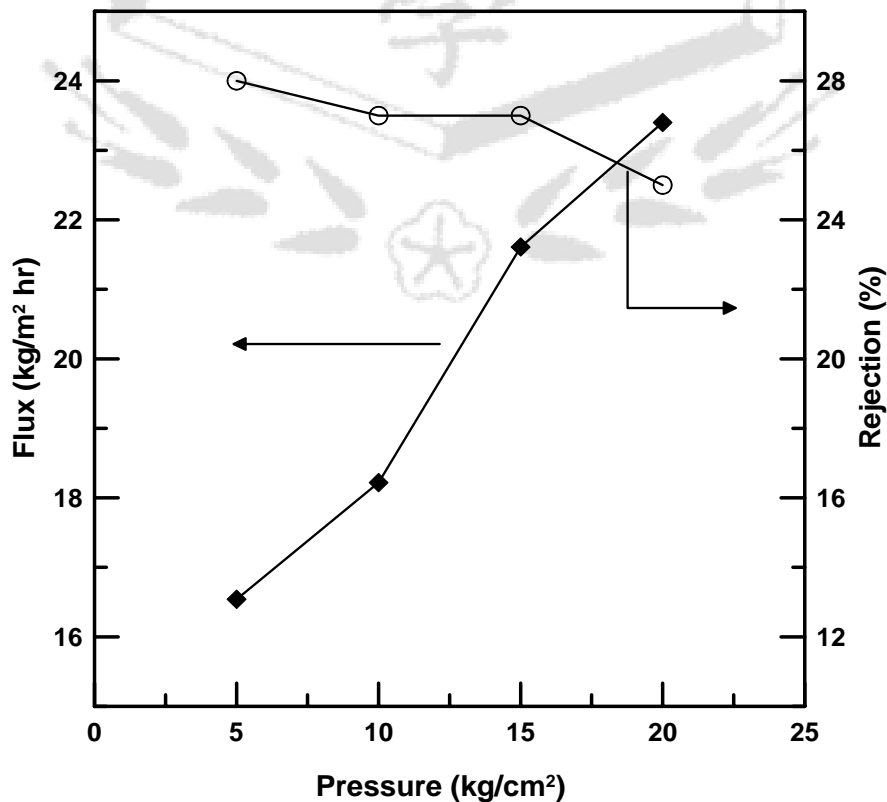


圖 2 0.1M 鈉離子化薄膜改變操作壓力對金屬離子之去除率與流量

0.1M 鎂離子化薄膜改變操作溫度對金屬離子之去除率與流量

研究中以 0.1M MgCl₂ 對 21.4wt% 聚吡啶高分子非對稱薄膜進行離子化程序；以鎂離子化薄膜為濾材對金屬離子溶液 Na₂SO₄ 1000ppm 進行過濾，改變其操作溫度，由 20°C~60°C，固定壓力 20kg/cm²，過濾時間為一小時。由圖 3 所示，在操作參數低溫 20°C 時有最良好的去除效果，約為 38% 左右，而變換其操作參數溫度時，對金屬離子溶液的去除率也隨之降低，到達 60°C 時去除率約剩下 24% 左右；而溫度的變化對流量也有極大的影響，流量隨著溫度的提高相對的有增加的趨勢，在 20°C 時流量為 14.33 kg/m² hr，溫度提高至 60°C 時其流量則增加為 29.13 kg/m² hr。

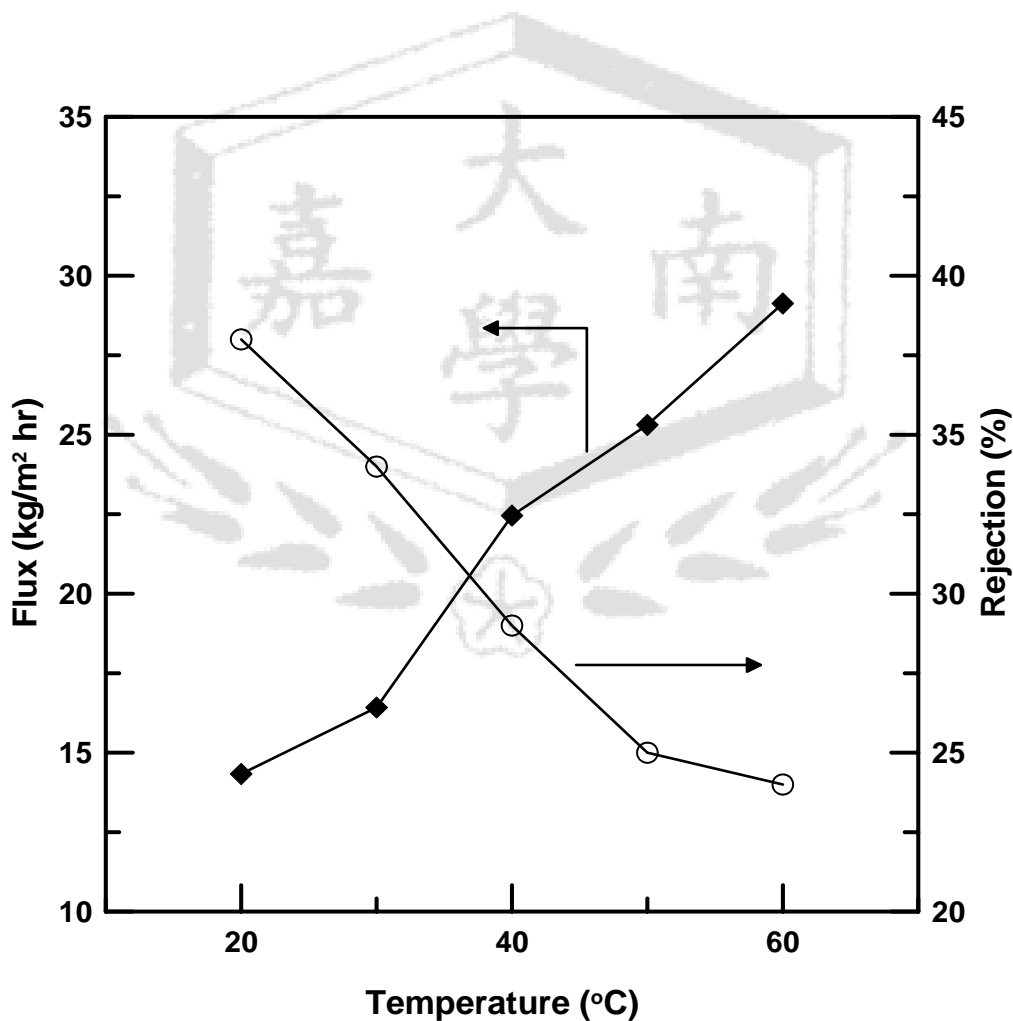


圖 3 0.1M 鎂離子化薄膜改變操作溫度對金屬離子之去除率與流量

0.1M 鎂離子化薄膜改變操作壓力對金屬離子之去除率與流量

研究中以 0.1M $MgCl_2$ 對 21.4wt% 聚吡啶高分子非對稱薄膜進行離子化程序；以鎂離子化薄膜為濾材對金屬離子溶液 Na_2SO_4 1000ppm 進行過濾，改變其操作壓力，由 $5\text{ kg/cm}^2 \sim 20\text{ kg/cm}^2$ ，固定溫度為 20°C ，過濾時間為一小時，由圖 4-20 所示，在操作參數壓力 20 kg/cm^2 時其去除效率，約為 37% 左右，而將其操作參數壓力降低時，對金屬離子溶液的去除率也隨之升高，變換至 5 kg/cm^2 時去除率上升 2% 左右，約為 39%；而操作壓力變化對流量也有具有影響，流量隨著壓力的提高相對的有增加的趨勢，在 5 kg/cm^2 時流量為 $5.66\text{ kg/m}^2\text{ hr}$ ，壓力提高至 20 kg/cm^2 時其流量則增加為 $14.59\text{ kg/m}^2\text{ hr}$ 。

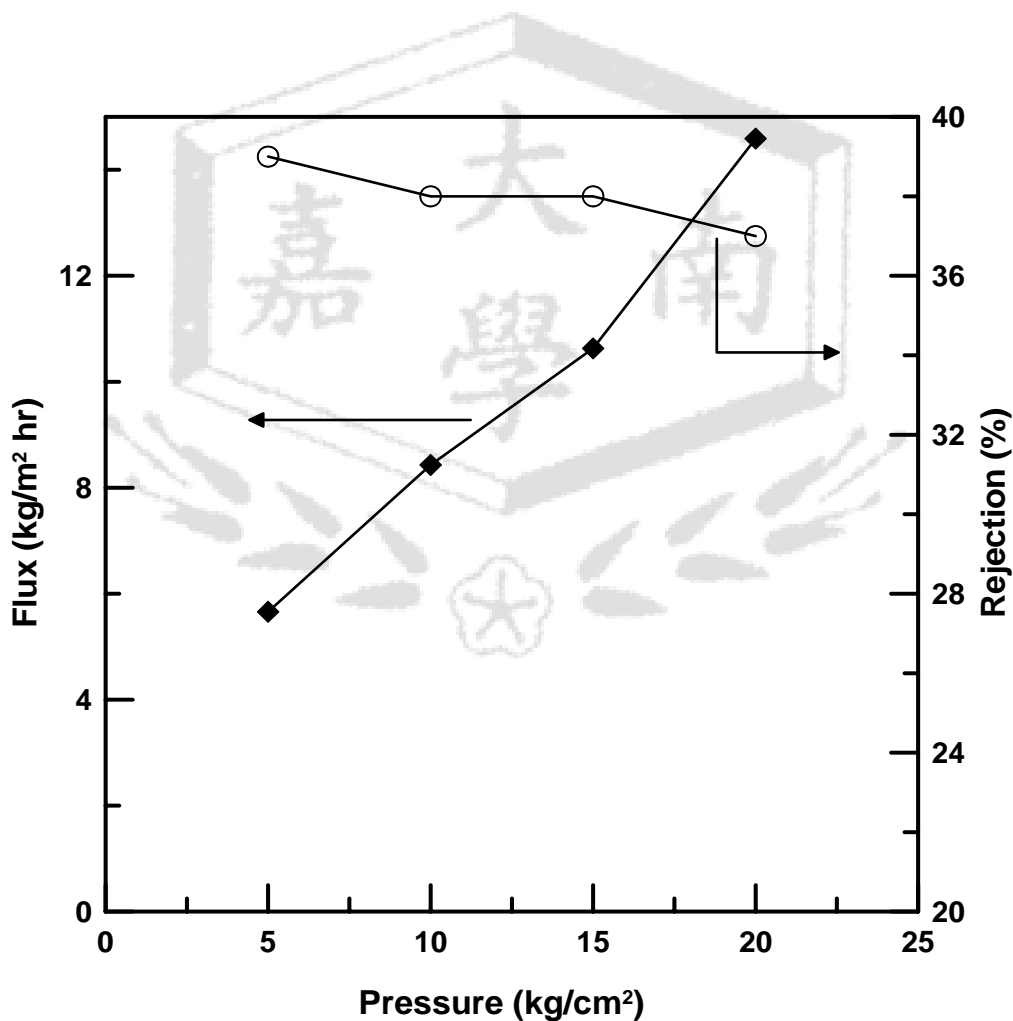


圖 4 0.1M 鎂離子化薄膜改變操作壓力對金屬離子之去除率與流量

0.1M 鋁離子化薄膜改變操作溫度對金屬離子之去除率與流量

研究中以 0.1M $AlCl_3$ 對 21.4wt% 聚吡啶高分子非對稱薄膜進行離子化程序；以鋁離子化

薄膜為濾材對金屬離子溶液 Na_2SO_4 1000ppm 進行過濾，改變其操作溫度，由 20°C ~ 60°C ，固定壓力 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ ，過濾時間為一小時。由圖 5 所示，在操作參數低溫 20°C 時有良好的去除效果，約為 42% 左右，而變換其操作參數溫度時，對金屬離子溶液的去除率也隨之降低，到達 60°C 時去除率約為 25% 左右；而溫度的變化對流量也有極大的影響，流量隨著溫度的提高相對的有增加的趨勢，在 20°C 時流量為 $10.42\text{ kg}/\text{m}^2\text{ hr}$ ，溫度提高至 60°C 時其流量則增加為 $24\text{ kg}/\text{m}^2\text{ hr}$ 。

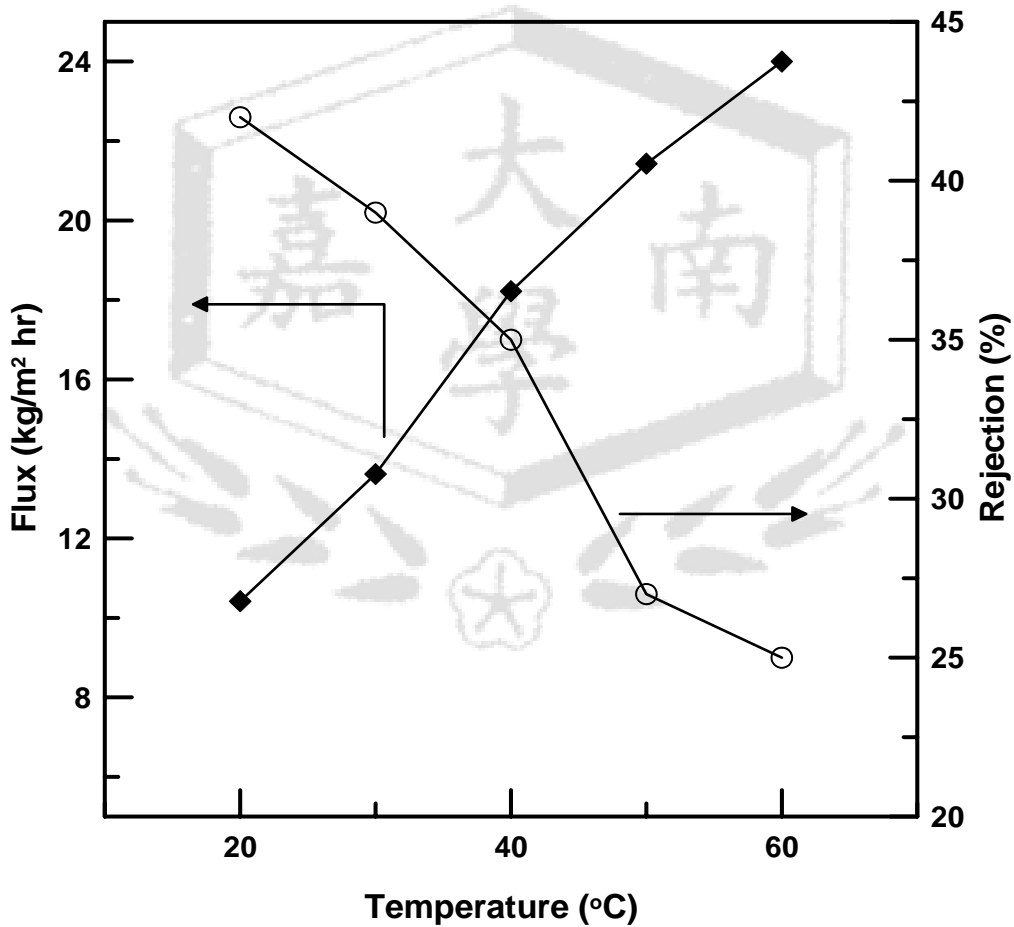


圖 5 0.1M 鋁離子化薄膜改變操作溫度對金屬離子之去除率與流量

0.1M 鋁離子化薄膜改變操作壓力對金屬離子之去除率與流量

研究中以 0.1M AlCl_3 對 21.4wt% 聚吡啶高分子非對稱薄膜進行離子化程序；以鋁離子化薄膜為濾材對金屬離子溶液 Na_2SO_4 1000ppm 進行過濾，改變其操作壓力，由 $5\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 20\text{kg}/\text{cm}^2$ ，固定溫度為 20°C ，過濾時間為一小時。由圖 6 所示，在操作參數壓力 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 時其去除效率，約為 40% 左右，而將其操作參數壓力降低時，對金屬離子溶液的去除率也隨之升高，變換至 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 時去除率上升 3% 左右，約為 43%；而操作壓力變化對流量也有具有影響，流量隨著壓力的提高相對的有增加的趨勢，在 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 時流量為 $3.12\text{ kg}/\text{m}^2\text{ hr}$ ，壓力提高至 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 時其流量則增加為 $9.96\text{ kg}/\text{m}^2\text{ hr}$ 。

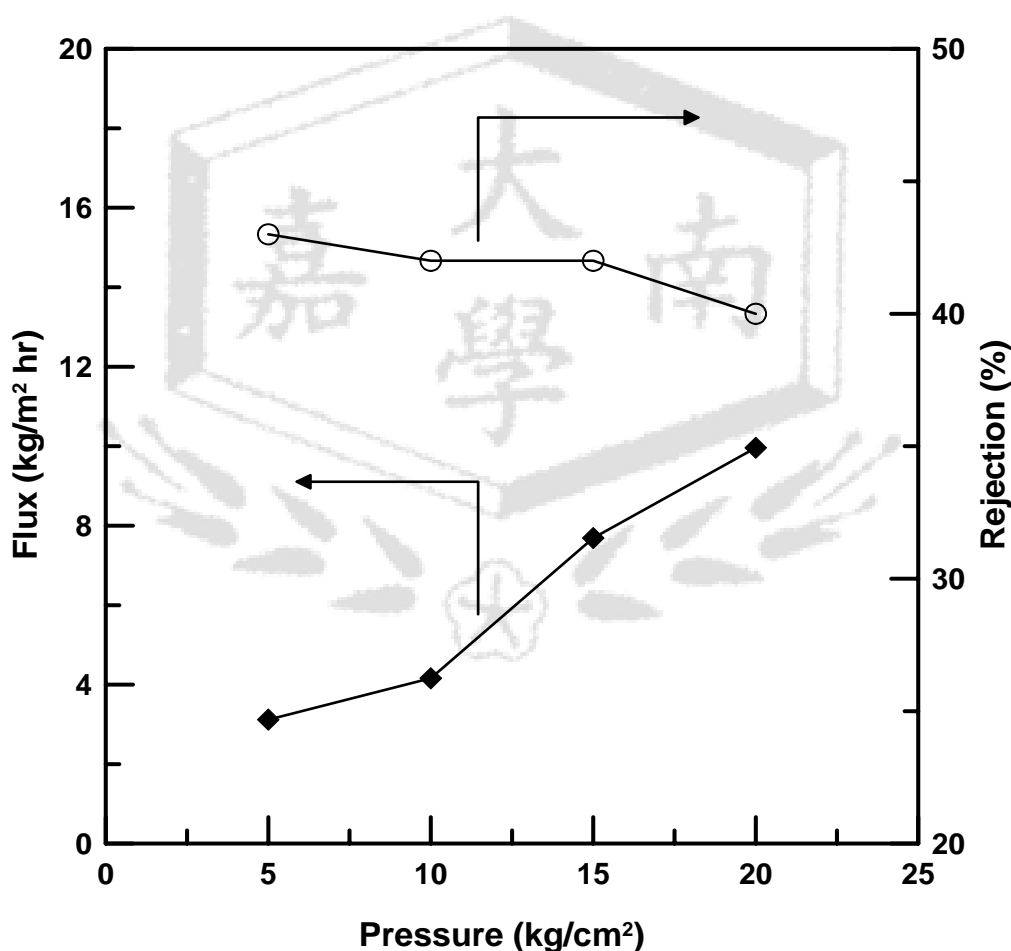


圖 6 0.1M 鋁離子化薄膜改變操作壓力對金屬離子之去除率與流量

由以上研究，以去除鈉離子效果最為良好的鋁離子化薄膜來說，去除率最高約為 43%，而許多文獻所指出，奈米薄膜對於一價金屬離子，其最佳去除率大約為 70% 左右；所以本研

究以改變進料溶液種類，以之鎂離子、鋁離子及胺離子作為進料溶液，使用鋁離子化薄膜做研究，探討不同價數金屬離子進料溶液與相同價數、不同分子量之進料溶液去除率與流量變化，做為比較。

改變進料溶液種類之去除率與流量

研究中改變進料溶液，以 MgSO_4 與 AlSO_4 探討二價鎂離子、三價鋁離子；和使用二級胺與三級胺探討相同價數、不同分子量之胺離子替代，改變其操作溫度與操作壓力，探討其去除率與流量之間之關係

0.1M 鋁離子化薄膜變換操作溫度對鎂離子之去除率與流量

研究中以 0.1M AlCl_3 對 21.4wt% 聚吡嗪非對稱薄膜進行離子化程序；製備成鋁離子化薄膜為濾材對金屬離子溶液 MgSO_4 1000ppm 進行過濾，改變其操作溫度，由 20°C ~ 60°C ，固定壓力 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ ，過濾時間為一小時，由圖 7 所示，在操作參數低溫 20°C 時有最良好的去除效果，約為 59% 左右，而提高其操作參數溫度時，對鎂離子的去除率也隨之降低，到達 60°C 時去除率約為 35% 左右；而溫度的變化對流量也有極大的影響；流量隨著溫度的提高相對的有增加的趨勢，在 20°C 時流量為 $10.33\text{ kg}/\text{m}^2\text{ hr}$ ，溫度提高至 60°C 時其流量則增加為 $20.42\text{ kg}/\text{m}^2\text{ hr}$ 。

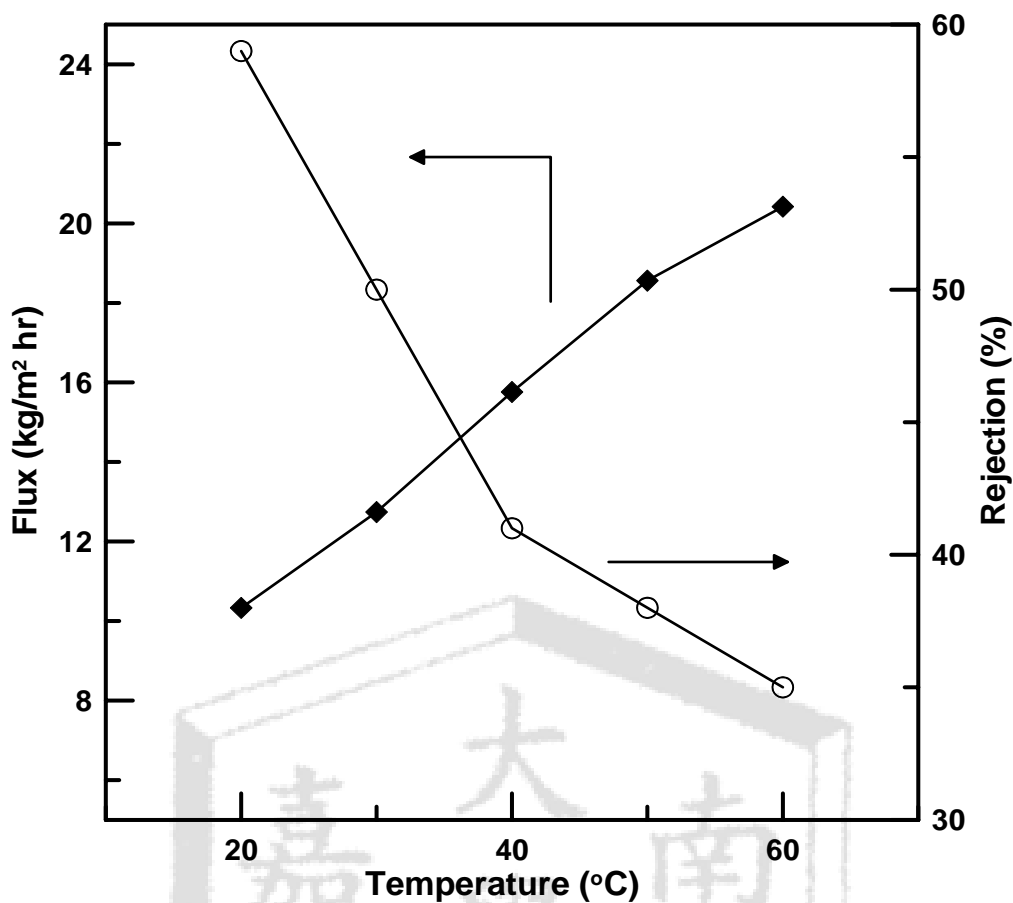


圖 7 0.1M 鋁離子化薄膜改變操作溫度對鎂離子之去除率與流量

0.1M 鋁離子化薄膜變換操作溫度對鋁離子之去除率與流量

研究中以 0.1M AlCl_3 對 21.4wt% 聚吡嗪非對稱薄膜進行離子化程序；製備成鋁離子化薄膜為濾材對金屬離子溶液 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1000ppm 進行過濾，改變其操作溫度，由 20°C~60°C，固定壓力 20kg/cm²，過濾時間為一小時，由圖 8 所示，在操作參數低溫 20°C 時有良好的去除效果，約為 65% 左右，而提高操作參數溫度時，對鋁離子的去除率也隨之降低，到達 60°C 時去除率約為 42% 左右；而溫度的變化對流量也有極大的影響；流量隨著溫度的提高相對的也有增加的趨勢，在 20°C 時流量為 9.84 kg/m² hr，溫度提高至 60°C 時其流量則增加為 18.87 kg/m² hr。

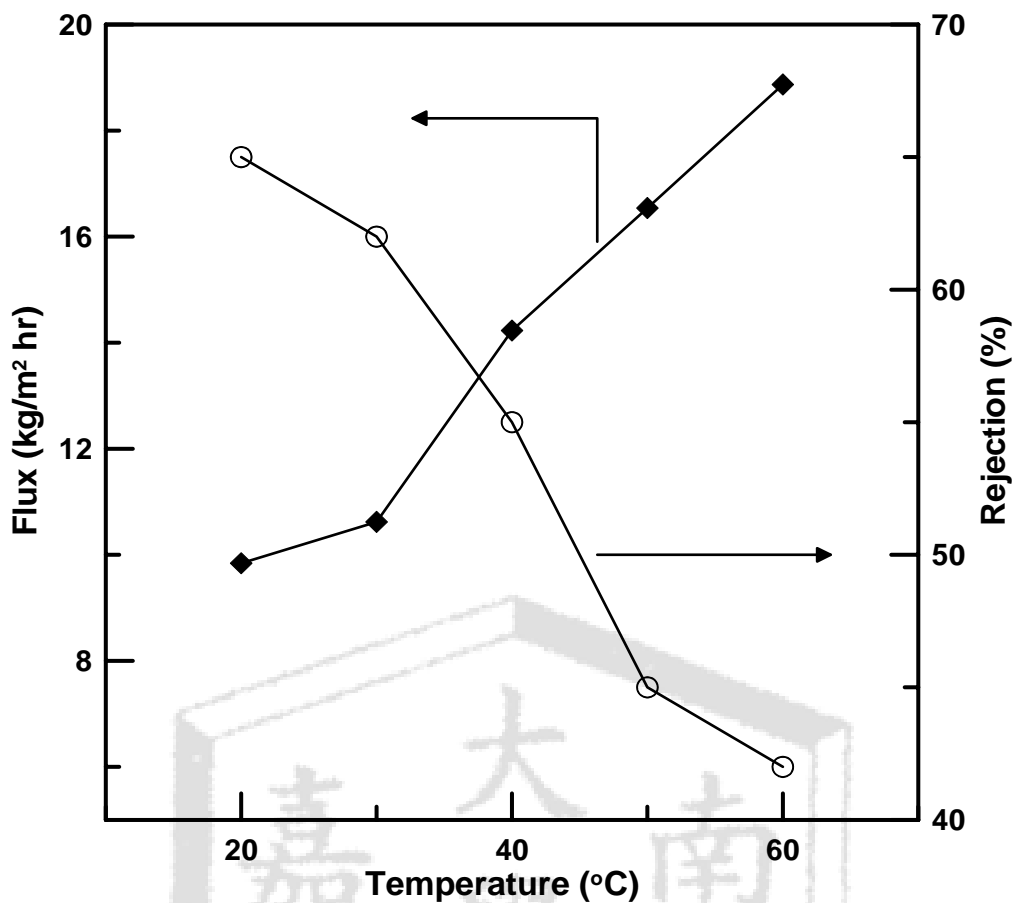


圖 8 0.1M 鋁離子化薄膜改變操作溫度對鋁離子之去除率與流量

結論

本研究針對聚吡啶高分子所製備之非對稱薄膜進行改質，其中改質包含聚吡啶磺酸化、丙烯酸接枝於聚吡啶表層、離子化，藉以探討對於金屬離子之去除成效與流量，根據以上各項討論所獲之結論如下：

1. 以 15% 丙烯酸接枝聚吡啶薄膜，分別使用 0.1M 及 0.01M 之 NaCl、MgCl₂、AlCl₃ 含浸，製備各種類型的離子化薄膜，對鈉離子做過濾程序，鈉離子化薄膜其最佳去除率為 28%、鎂離子化薄膜其最佳去除率為 39%、鋁離子化薄膜其最佳去除率為 43%。
2. 不同濃度的氯化物含浸，有不同的去除率與流量，由上述研究所知當薄膜離子化濃度由 0.01M 增加至 0.1M 時，薄膜中離子產生分子交聯與水合作用力透過率增加而去除率升高，不論鈉型、鎂型、鋁型離子化薄膜其膨潤性隨離子之含量增加而增加，薄膜之膨潤度愈高，聚吡啶薄膜高分子的間隙會比較容易讓介質穿透，而具有較高的透過率，其原

因為親水性作用跟膨潤度同時影響薄膜之透過特性；去除率升高主要是由於離子交換後離子水合的情況使透過水分子遠多於金屬離子。

3. 溫度對於丙烯酸聚吡啶薄膜影響甚大，以鋁離子化薄膜來說，改變操作溫度由 20°C 升高至 60°C 對其去除率之影響約在 5%~17% 之間，其原因在於溫度影響薄膜孔隙之關係。溫度提高使得聚吡啶薄膜高分子的間隙變大，比較容易使金屬離子穿過，造成去除率下降，透過率增加之情形。
4. 壓力對於離子化薄膜之影響卻不很明顯，其對於鈉離子之去除率之影響約為 2%~5%。

(六)參考文獻

1. Hebrant, M., Bouraine, A., Brembilla, A., Lochon P. and Tondre, C., “Extraction Kinetics and Ultrafiltration Removal of Nickel(II) by Long Chain Alkoxypicolinic Acids in Cationic and Mixed Micelles”, *Colloid Polym. Sci.*, 273, 598 (1995).
2. Kruss GmbH, “K122 Determination of Surface tension, CMC and Synergistic effects Users Manual.”, pp.13, Hamburg, (1996).
3. Leung, P. S., “in Ultrafiltration Membranes and Applications”, Cooper, A. R. Eds, Plenum Press, New York (1979).
4. Lyudmila Yurlova, Antonina Kryvoruchko, Boris Kornilovich, “Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration”, *Desalination* 144 255-260 (2002).
5. Mohamed Aoudia, Nora Allal, Ahcene Djennet, Leila Toumi, “Dynamic micellar enhanced ultrafiltration: use of anionic (SDS)-nonionic (NPE) system to remove Cr^{3+} at low surfactant concentration”, *Membrane Sci.*, 217, 181-192 (2002).
6. Mundkur, S. D. and Watters, J. C., “Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration of Copper from a Waste Stream”, *Sep. Sci. Technol.*, 28, 1157 (1993).
7. 李旻翰, “剪力流式微泡薄膜技術分離水中重金屬離子之研究”, 屏東科技大學環境工程與科學系研究所碩士論文 (1998)。

8. 莊文欽，“界面活性劑的混合增效作用與批次式微胞強化超過濾程序”，國立成功大學化學工程研究所碩士論文（1998）。
9. 徐勇演，“利用微胞輔助超過濾法去除廢水中微量之金屬離子”，元智大學化學工程系碩士論文(2002)。
10. Dunn Jr., R. O., Scamehorn, J. F. and Christian, S. D.,“Use of Micellar-Enhanced Ultrafiltration to Remove Dissolved Organics from Aqueous Streams”, Sep. Sci. Technol., 20, 257 (1985).
11. Dunn Jr., R. O., Scamehorn, J. F. and Christian, S. D.,“Concentration Polarization Effects in the Use of Micellar-Enhanced Ultrafiltration to Remove Dissolved Organic Pollutants from Wastewater”, Sep. Sci. Technol., 22, 763 (1987).

