

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

以陰離子界面活性劑去除水中金屬離子之研究

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEM93-04 子計畫 (6)

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫總主持人：陳世雄

子計畫主持人：張棟江



執行單位：環境工程與科學系

中華民國 94 年 2 月 27 日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

以陰離子界面活性劑去除水中金屬離子之研究 Use of Anionic Surfactant for Metal Ions Removal from Water

計畫編號：CNEM93-04 子計畫 (6)

執行期限：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

總主持人：陳世雄 嘉南藥理學院環境工程與科學系 教授

子計畫主持人：張棟江 嘉南藥理學院環境工程與科學系 教授

中文摘要

本研究以掃流微過濾器，在含有金屬溶液中加入陰離子界面活性劑與混凝劑，並在不同操作條件分別結合薄膜預附著碳酸鈣濾餅及懸浮液膠凝等兩種不同之前處理步驟，來應用於水中金屬離子之去除，並比較其過濾成效及適用性。由實驗結果顯示：預附著前處理方式並無法有效的去除水中金屬離子，但以膠凝前處理方式，在適宜之pH值範圍，對於水中金屬離子之去除，均可達完全過濾去除之效果。另當溫度較高和電解質濃度較低時，掃流微過濾結合膠凝前處理之非穩定濾速較大。另外，亦利用微過濾器在不同操作條件結合逆洗和脈衝二種去阻塞方法進行過濾，以尋求最佳之操作條件。研究結果顯示在過濾實驗部分，當改變操作條件，如掃流速度增大、濃度降低、溫度升高、壓力增加、管內形成擾流狀也均可使濾速增加。在濾液水質方面，在混凝劑適宜的pH值範圍內均可形成良好之膠羽，對懸浮液中之銅或鋁離子無均可獲得良好的去除效果。

關鍵字：陰離子界面活性劑、掃流微過濾器、金屬離子、前處理

Abstract

The applicability of Crossflow microfiltration (CFMF) to the removal of metal ions from water was studied. Anionic Surfactant and coagulant were preadded in waters, and two treatment processes were employed in this study including membranes precoating by CaCO_3 cake and suspension flocculation as a pretreatment. It was found that membranes precoating could not remove the metal ions from water efficiently. On the contrary, suspension flocculation as a pretreatment could remove the metal ions from water completely under suitable pH range. Backflushing and pulsating methods were also used as declogging techniques to improve the CFMF processes efficiencies in this study. It was found that suspension flocculation used as a pretreatment process could remove metal ions from water completely under suitable pH range in all experiments of this study.

Key words: Anionic Surfactant、Crossflow microfiltration、Metal ions、Pretreatment

一、前言

在電子相關產業製造廠之製程中

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重金屬之工業廢水，而這些重金屬工業廢水之排放，已造成台灣生態環境重大之衝擊並嚴重影響民眾之健康，所以對於廢水中金屬離子之去除及回收再利用已成為當務之急(1-3)。而在各種可行性處理方法中，薄膜處理方式是被認為最可行的方法(4-8)。然而由於薄膜孔徑之關係，目前大都以掃流逆滲透法(CFRO)來處理離子範圍之物質，然因 RO 薄膜之過濾阻抗甚大，是以濾液流量太小，故顯得不經濟。所以 CFMF 來取代 CFRO 來處理離子範圍之物質已慢慢形成趨勢。然因 CFMF 所採用之薄膜孔徑範圍無法有效的去除上述之物質，故必須結合適當之前處理方足以奏效。以陰離子界面活性劑微胞輔助微過濾程序被視為既經濟且有效的方法，目前正被廣泛的研究與應用。在含有重金屬工業廢水中加入適量的陰離子界面活性劑，當陰離子界面活性劑於廢水中之濃度高於臨界微胞濃度(CMC)時，界面活性劑會以斥水端向內、親水端向外的方式結合成的巨大分子(微胞)，由於微胞表面帶負電荷故可將水中金屬離子吸附於微胞表面，再以後續的適當孔徑之薄膜(UF membrane)加以濾除(9-11)。然而所加入之界面活性劑種類及濃度、水中金屬離子之濃度、水樣之黏滯度與 pH 值等，對於水中微胞之形成數量之多寡與微胞尺寸之大小有非常重大之影響，故最佳操作條件之求取極為重要(12-14)。本研究另一目的即以 CFMF 分別結合兩種不同之前處理步驟：一為預附著碳酸鈣濾餅於薄膜表面，一為加混凝劑於水中先進行膠凝，並分析比較兩種處理程序對水中金屬離子去除之成效及可行性，及探討在不同之操作條件，對濾液流量及濾過液水質之影響。

二、實驗材料與方法

1. 實驗裝置：

管狀型薄膜過濾裝置採用法國 Nuclepore Corporation 的 Micro-Carbosep 20 system，外管為不銹鋼套管製成，管長為 27.5 公分，管內徑為 2 公分，管二端設有過濾進流水與出流水之進出口，另外管身設有二個口，一口為濾液出口可收集濾液，另一口可連接高壓氮氣筒進行逆洗。不銹鋼套管內可套裝長 20 公分、內徑 0.6 公分之陶瓷薄膜圓管垂直設置，並於管中填塞粒狀活性炭或石英砂，進流水由陶瓷薄膜圓管內部進入壓力透過薄膜，待充滿內、外管之間隙後經由濾液出口收集至天平稱重，再傳訊至電腦記錄繪圖之。

2. 分析儀器設備：

濁度採用 Lamotte 公司之 Turbidimeter 2020 型來測定；色度則以分光光度計，波長設定在 590 nm、540 nm、438 nm 來測定；TOC 採用 Shimadzu 公司之 TOC-5000 型來測定，腐植酸之濃度則以 Beckman Series 30 分光光度計，選擇以 254 波長之吸光度來測定；金屬離子採用 Hach Company 之 DR/2000 之分光光度計來測定。以 microscope(Olympus microscope BHB) with projection head HND-350B 來量測膠羽粒徑。

3、實驗方法

- (1)將已知孔徑之陶磁薄膜圓管置入不銹鋼過濾器中且垂直裝設，再於內管中分別填塞滿粒狀活性炭或石英砂。
- (2)將過濾水儲槽中之水樣經由活塞動力壓送進入填塞滿粒狀活性炭或石英砂之陶瓷薄膜內管中進行過濾。
- (3)過濾時間達四小時後即停止操作並進行陶磁薄膜管之清洗。
- (4)將過濾出之濾液流出量以容器收集並以電子磅秤量重，再經由界面傳訊設備傳訊至電腦記錄並繪圖之，同時亦監測濾液之水質，並評估處理效率。

(5)改變不同之操作條件所示，並重複 1 至 4 步驟，求取最佳過濾-逆洗時間間距及濃縮液排放之時間與周期。

三、結果與討論

本部份研究分別以：(1)無前處理方式(2)薄膜表面預附著碳酸鈣濾餅前處理 (3)以膠凝為前處理。等三部份實驗來分別探討 CFMF對水中金屬離子去除之成效，而其十八膠凝為前處理部份，更入第三章之數學模式來求得懸浮液中膠羽之等似粒徑。茲分述如下：

1. 無前處理

以薄膜孔徑為 $0.2\mu\text{m}$ 之 CFMF來處理含 Cu^{+2} 、 Fe^{+2} 和 Mn^{+2} 各 5mg/l 之懸浮液。其過濾成效如圖1所示。當過濾剛開始時 CFMF非穩定濾速僅稍微下降，然當過濾進行約 20分鐘後 CFMF非穩定濾速剛開始急遽降低，此乃因為懸浮液中之 Fe^{+2} 與空氣接觸後，被氧化形成 Fe_2O_3 黃褐色的化合物進而阻塞薄膜孔道及沈澱在薄膜表面，造成過濾阻抗的增加所引起。另在過濾進行之中，於適當時段取樣檢測濾液水質發現，除少量之 Cu^{+2} 、 Fe^{+2} 和 Mn^{+2} 離子被薄膜吸附及部份 Fe^{+2} 被氧化成 Fe_2O_3 去除外，無前處理之 CFMF 對水中 Cu^{+2} 、 Fe^{+2} 和 Mn^{+2} 金屬離子並無過濾去除之效果。

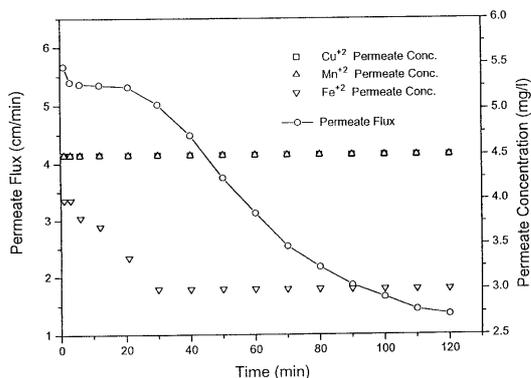


圖 1. 無前處理之濾速與水質

($d_m=0.2\mu\text{m}$, $\Delta P=3.8 \times 10^4 \text{N/m}^2$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.5$,

$u_o=1.8\text{m/s}$, $C_{\text{Cu}^{+2}}=C_{\text{Mn}^{+2}}=C_{\text{Fe}^{+2}}=5\text{mg/l}$)

2. 預附著碳酸鈣前處理

以10% 碳酸鈣溶液，將操作壓力差及掃流

流速控制與以下欲進行實驗之操作條件相同情形下。先進行過濾30分鐘，使薄膜表面預附著一層碳酸鈣濾餅後，再以CFMF來處理含 Cu^{+2} 、 Fe^{+2} 和 Mn^{+2} 各 5mg/l 之懸浮液，其過濾成效如圖2所示。由圖2中顯示，以CFMF結合薄膜表面預附著碳酸鈣濾餅之前處理方式，對水中 Cu^{+2} 、 Fe^{+2} 和 Mn^{+2} 等金屬離子之去除效果與無前處理方式相同，並無過濾去除之效果。另過濾之非穩定濾速，則亦因為懸浮液中之 Fe^{+2} 與空氣接觸後，被氧化成 Fe_2O_3 黃褐色的化合物，造成過濾阻抗的增加，而隨時間衰減。

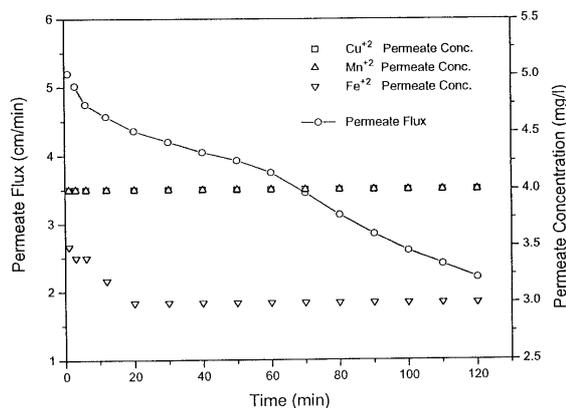


圖2、預附著碳酸鈣前處理

($d_m=0.2\mu\text{m}$, $\Delta P=3.8 \times 10^4 \text{N/m}^2$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.5$,

$u_o=1.8\text{m/s}$, $C_{\text{Cu}^{+2}}=C_{\text{Mn}^{+2}}=C_{\text{Fe}^{+2}}=5\text{mg/l}$)

3. 以膠凝為前處理

由於懸浮液中之 Fe^{+2} 和 Mn^{+2} 離子與空氣接觸，易被氧化形成化合物沈澱，進而影響單純以 CFMF過濾去除懸浮液中金屬離子效果之判斷，故本部份懸浮液中僅含銅離子為代表來進行實驗。實驗之進行，除探討 pH值及PAC加藥量等二種操作條件對CFMF去除水中金屬離子之成效外，於其他實驗首先皆經由瓶杯試驗後，控制溶液在最佳之 pH值 7.5及最佳 PAC加藥量 20mg/l ，將溶液注入儲槽中並攪拌之，使形成膠羽，並分別改變不同之操作條件進行實驗。然因懸浮液中所形成膠羽之大小，隨著過濾之進行不斷的變化，故無法做定性及定量之分析。為利於膠凝為前處理過濾阻塞機構之探討。

4. 薄膜孔徑之影響

本實驗所使用之薄膜孔徑分別為 0.1、0.2、0.45及 0.65 μm 四種，由圖3中顯示，CFMF結合膠凝前處理，在薄膜孔徑變化之下，對於去除懸浮液中之銅離子方可達 100% 之去除效果。另其過濾非穩定濾速方面，由於薄膜孔徑愈大其阻抗愈小，所以其非穩定濾速也愈大，而因在過濾初始階段，過濾阻抗主要由薄膜阻抗所引起，故隨著較高之濾速，膠羽傳輸至薄膜之量也增加較快，許多小於薄膜孔徑之膠羽阻塞於薄膜孔道中，而大於薄膜孔徑之膠羽則迅速於薄膜表面沈積並形成濾餅，而過濾總阻抗為薄膜內部阻抗與外部濾餅阻抗之和。由圖3中顯示，當過濾進行約10分鐘後，0.2 μm 孔徑之薄膜可獲最大之過濾非穩定濾速；而 0.45 μm 孔徑之薄膜其過濾非穩定濾速最小。此與懸浮液中膠羽之粒徑分佈與薄膜孔徑間有相互之關係。當微粒粒徑與薄膜孔徑相接近時，則微粒將造成薄膜過濾孔道完全阻塞之現象，此時所產生之過濾阻抗，將比因微粒粒徑小於薄膜孔徑，而吸附在薄膜孔道內壁；及因微粒粒徑較大於薄膜孔徑，而沈積在薄膜表面所產生之過濾阻抗為大。

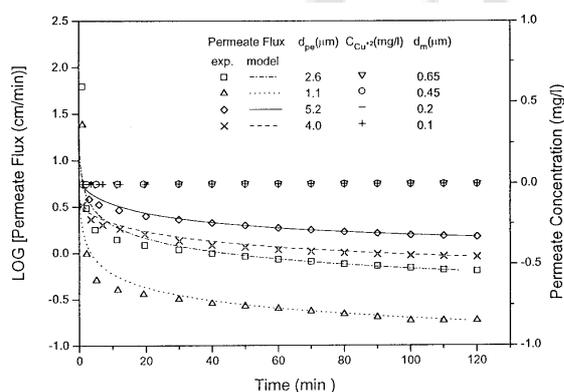


圖 3. 薄膜孔徑對膠凝前處理之影響

($\Delta P=3.8 \times 10^4 \text{ Nt/m}^2$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.5$,
 $u_0=1.8 \text{ m/s}$, $C_{Cu^{+2}}=5 \text{ mg/l}$, $\text{PAC}=20 \text{ mg/l}$)

5. 操作壓力差之影響

本實驗過濾壓力差之變化分別為 1.7×10^4 、 3.8×10^4 及 $5.2 \times 10^4 \text{ Nt/m}^2$ 。由圖4顯示，CFMF結合膠凝前處理，在操作壓力差變化之

下，對於去除懸浮液中之銅離子之效果極為良好。另其過濾非穩定濾速方面，在過濾初始階段之非穩定濾速與過濾壓力差具正面之關係，然因非穩定濾速較大，膠羽傳輸至薄膜之量也增加較快，許多小於薄膜孔徑之膠羽阻塞於薄膜孔道中，而大於薄膜孔徑之膠羽則迅速於薄膜表面沈積並形成濾餅，且因為膠羽微粒具可壓縮性，當操作壓力差愈大時濾餅則會被壓縮的愈趨緊密，使薄膜表面沈積濾餅孔隙率減小，故濾餅之過濾阻抗增加，因而抵銷壓力增大對非穩定濾速增加之正面效果。另由圖4所示，當過濾開始 3分鐘以後，非穩定濾速以過濾壓力差為 $3.8 \times 10^4 \text{ Nt/m}^2$ 為最大，過濾壓力差為 $5.2 \times 10^4 \text{ Nt/m}^2$ 次之，而過濾壓力差為 $1.7 \times 10^4 \text{ Nt/m}^2$ 為最小。但當過濾時間經過 40分鐘以後，過濾壓力差為 $1.7 \times 10^4 \text{ Nt/m}^2$ 之非穩定濾速則大於過濾壓力差為 $5.2 \times 10^4 \text{ Nt/m}^2$ ，而當過濾時間經過 80分鐘以後，則與過濾壓力差為 3.8×10^4 及 Nt/m^2 之非穩定濾速則趨近相等，過濾壓力差為 $5.2 \times 10^4 \text{ Nt/m}^2$ 仍為最小。所以CFMF非穩定濾速之大小，須以操作壓力差與過濾總阻抗間之相互關係方能決定。

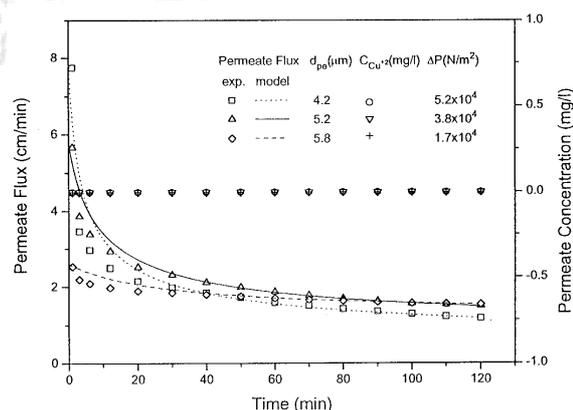


圖 4. 操作壓力差對膠凝前處理之影響

($d_m=0.2 \mu\text{m}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.5$, $u_0=1.8 \text{ m/s}$,
 $C_{Cu^{+2}}=5 \text{ mg/l}$, $\text{PAC}=20 \text{ mg/l}$)

四、結論

由實驗結果顯示，以陰離子界面活性劑應用去除水中之金屬離子之研究中，無前處理及薄膜表面預附著碳酸鈣濾餅前處理二種方式對水中 Cu^{+2} 、 Fe^{+2} 和 Mn^{+2} 金屬離子並無過濾去除之效果。而以CFMF結合膠凝前處理，應用於水中銅離子的去除成效方面，在濾液水質方面對於水中銅離子之去除，均可達幾乎完全過濾去除之效果。另對過濾非穩定濾速之影響方面：薄膜孔徑及操作壓力差等對CFMF過濾非穩定濾速之影響，需視各操作因素與過濾總阻抗間之相互關係而定，而最佳操作條件之求得，對節省能源和確保濾液水質極具重要性。

參考文獻

1. S.H. Chen, D.J. Chang, R.M. Liou, C.S. Hsu and S.S.Lin, Pervaporation and Separation Properties of Polyamide Nanofiltration Membrane", *J. Apply Polymer Science*, 82, 1112-1118 (2002).
2. Duran, F.E., and G.W. Dunkelberger, Comparison of Membrane Softening on Three South Florida Groundwaters, *Dessalination*, 102, 27 (1995).
3. Jain X., Dai Y., He G. and Chen G., Preparation of UF and NF poly(phthalazine ether sulfone ketone) Membrane for High Temperature Application, *J. Membrane Sci.*, 161(1), 185-191(1999).
4. Rozzi A., Antonelli M. and Arcari M., Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents for Direct Reuse. *Water Science and Technology*, 40(4), 409-416(1999).
5. Koyuncu F., Yalin I. and Ozturk I., Color Removal High Strength Paper and Fermentation Industry Effluents with Membrane Technology, *Water Science and Technology*, 40(11), 241-248(1999).
6. Yuang R.S., Liang J.F. and Jiang J.D., Removal of Dyes from Aqueous Solution by Low Pressure Batch Ultrafiltration, *Sep. Sci. Tech.*, 28(10-11), 2049-2059(1993).
7. Strathmann, H., Membrane Separation Processes, *J. Membrane Sci.*, 9, 121 (1981).
8. K.K. Sirkar, Membrane Separation Technologies: Current Developments, *Chem. Eng. Comm.*, 157, 145-184 (1997).
9. P. Czekaj, F. Lopez and C. Guell, Membrane fouling during microfiltration of fermented beverages, *J. Membrane Science*, 166, 199-212 (2000).
10. P.S. Cartwright, Industrial wastewater treatment with membranes – A United States perspective, *Wat. Sci. Tech.*, 25, 373-390 (1992).
11. E. Drioli, Membrane operations for the rationalization of industrial products, *Wat. Sci. Tech.*, 25, 107-125 (1992).
12. D.J. Chang and S.J. Hwang, Removal of metal ions from liquid solutions by crossflow microfiltration, *Sep. Sci. Technol.*, 31, 1831-1841 (1996).
13. D.J. Chang and S.J. Hwang, Unsteady-state permeate flux of crossflow microfiltration, *Sep. Sci. Technol.*, 29, 1593-1608 (1994).
14. D.Q. Bunker, J.K. Edzwald, J. Dahlquist and L. Gillberg, Pretreatment Considerations for Dissolved Air Flotation: Water Type, Coagulation and Flocculation, *Wat. Sci. and Technol.*, 3-4, 63-71 (1995). 3(1995).