

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※

※MeAlPO₄₋₅ 改質薄膜對水中重金屬之去除～表面改質與混
※
※
※合金屬溶液之影響※

※※※

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC89-2211-E-041-017

執行期間：89年08月01日至90年07月31日

計畫主持人：陳銘田 教授

共同主持人：林秀雄、張棟江副教授



本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：嘉南藥理科技大學醫藥化學系

中華民國 90 年 10 月 25 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

MeAlPO₄-5 改質薄膜對水中重金屬之去除～表面改質與混 合金屬溶液之影響

Abatement of Metal Ions in the Water by the MeAlPO₄-5

Improved Membrane～Effect of Varying Surface Properties and

Dosing Mixed Metal Ions

計畫編號：NSC 89-2211-E-041-017

執行期限：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

主持人：陳銘田 嘉南藥理科大醫藥化學系 教授

共同主持人：林秀雄 副教授 張棟江 副教授 嘉南藥理科大環境工程衛生系

一、中文摘要

(關鍵詞:CoAlPO₄-5/psf 薄膜；阻截率；水和半徑；水解作用；pH 值)

在我們之前作的研究中，發現利用含 CoAlPO₄-5 觸媒之 psf 改質薄膜來去除單一金屬時，對於 Cd²⁺ 離子的去除效果並非很好。此研究中發現，加入一些水和半徑較大的金屬離子進入 Cd²⁺ 溶液，可以提高 Cd²⁺ 的阻截率 (rejection rate)。在加入 Ca²⁺ 或 Mg²⁺ 離子時，其阻截率隨加入之濃度增加而增加，但加入 Fe²⁺ 或 Mn²⁺ 離子時，雖然阻截率仍不錯，但卻隨加入之濃度增加而減少。其原因可能是 Ca²⁺、Mg²⁺ 離子的水和作用使阻截率提高，而 Fe²⁺、Mn²⁺ 離子的水解作用使 pH 值降低，因而導致阻截率降低。在加入 Al³⁺ 時，其 Cd²⁺ 阻截率在 Al³⁺ 濃度

低於 100ppm 時，隨濃度增加而降低，但在濃度為 150ppm 時，Cd²⁺ 阻截率又突然的增加，可能是因為產生高原子價之 [Al_n(OH)_m]^{(3n-m)+} 化合物，因而增加濃度極化作用。

Abstract :

Keywords:(Rejection rate; CoAlPO₄-5 /psf Membrane; Hydrated radius; Hydrolysis; pH value)

Based on our previous work, performance of separation of Cd²⁺ by the CoAlPO₄-5/psf membrane was not so good as the other metal ions. This could be much improved by the addition of some other metal ions into the Cd²⁺ solution. The metal ions added were those with larger hydrated radius than that of Cd²⁺. When Mg²⁺ and Ca²⁺ were added, rejection rate of Cd²⁺ could be increased from about 50% ([Cd²⁺]=50

ppm) to nearly 100% and the rate would increased with concentration of Mg^{2+} and Ca^{2+} . But when the ions added was Fe^{2+} and Mn^{2+} , though the performance of Cd^{2+} removal was still high, the rejection rate would oppositely decrease with increasing concentration of Fe^{2+} and Mn^{2+} . These phenomena were mainly due to the effect of hydrated ion and the effect of lowered pH value induced by the hydrolysis of the solution. As to the addition of Al^{3+} , though the rejection rate would decrease with increasing Al^{3+} concentration till 100ppm, an abrupt increase was observed at 150ppm. This was supposed to be due to the concentration polarization effect caused by the formation of high valence $[Al_n(OH)_m]^{(3n-m)+}$ complex.

二、緣由與目的

薄膜分離程序基於節省能量、需要空間較小、操作簡易及維護容易等優點，應用上面已日趨廣泛。例如在廢水處理、海水淡化及金屬離子之回收再利用等程序，均可藉由薄膜分離達到不錯之處理成效。(1-2)

前此之研究中發現(3)，利用 $CoAlPO_4-5$ 分子篩改質之 psf 薄膜，不僅可以提高金屬離子的阻截率，對於濾液之流速也有顯著的改善；但二價鎘離子(Cd^{2+})的去除成效卻不佳。根據我們的研究，金屬離子的水和半徑對於阻截率有非常大的影響，對於水和半徑較大的離子，如三價陽離子，會有較佳之薄膜分離成效。由於二價鎘離子(Cd^{2+})的水和半徑是在全部測試的金屬離子中最小的，所以其去除成效也是最差。但是二價鎘離子的去除是一個重要的課題，因為二價鎘離子會造成嚴重的健康問題，而且許多的工業廢水均有鎘離子污染。為了進一步改善鎘離子的分離成效，同時考慮水和半徑的影響，本研究中乃

將其他的金屬離子與鎘離子混合，希望藉由其他離子較大的水和半徑，提高鎘離子之分離成效。

本研究將針對 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 及 Mn^{2+} 等離子在鎘離子溶液中不同的添加濃度，對於 $CoAlPO_4-5/psf$ 改質薄膜對鎘離子的去除成效進行測試。此外，pH 值亦是影響去除率的主因，所以對於金屬離子因水解作用導致 pH 值下降之影響亦將一併探討。

三、研究方法及成果

3.1 研究方法

設備

利用購置的 psf 膠粒加上我們自行合成的分子篩 $CoAlPO_4-5$ ，合成出我們研究所使用的改質薄膜。 $CoAlPO_4-5$ 分子篩的 Co:Al:P 莫爾比是(0.1:0.92:1.0)，所利用的器具與先前研究所用的相同。

方法

調配不同金屬離子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 及 Mn^{2+})濃度，混合在三種不同濃度(50ppm、100ppm 及 150ppm)的 Cd^{2+} 溶液中，在固定壓力下，收集透過濾紙的濾液，秤重並把取得的樣品稀釋後，使用原子吸收光譜儀(A.A.)分析殘留的 Cd^{2+} 與添加金屬離子的量，再推算阻截率。

3.2 成果

本計劃共完成下列成果：

- (一) 藉由添加其他水和半徑較大之金屬離子，確能有效提昇 $CoAlPO_4-5/psf$ 改質薄膜對於 Cd^{2+} 之阻截率。
- (二) 金屬離子濃度會影響 Cd^{2+} 之阻截效能。若金屬離子不易水解，則阻截率隨濃度增加，但若金屬離子容易水解，如 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等，則因 pH 下降，阻截率會隨濃度增加而降低。

- (三) 添加其他金屬離子，可以有效降低操作壓力。
- (四) 訓練工作人員薄膜合成技術，並增進其對薄膜分離技術之了解，以及操作技巧之熟練。

四、結果與討論

4.1 加入 Mg^{2+} 離子對 Cd^{2+} 阻截率之影響

由圖 1 及圖 2 可以發現，加入 Mg^{2+} 可以增加 Cd^{2+} 阻截率達 97%，但是在 Cd^{2+} 濃度為 100ppm， Mg^{2+} 濃度大於 50ppm 時，阻截率卻與 Cd^{2+} 與 Mg^{2+} 濃度均為 50ppm 時差不多。上述現象，可能是由於水和 Mg^{2+} 化合物($[Mg(H_2O)_n]^{2+}$)聚集在薄膜的表面，形成一濃度極化的現象，同時薄膜的孔洞亦會被堵塞住，使得 Cd^{2+} 的阻截率提升。但在相同的操作條件下， Cd^{2+} 的阻截率有一定的極限，所以增加 Mg^{2+} 濃度效果並不顯著。

4.2 加入 Ca^{2+} 離子對 Cd^{2+} 阻截率之影響

加入 Ca^{2+} 離子時可以觀察到類似於加 Mg^{2+} 離子時的影響，阻截率也是隨著濃度的增加而增加(圖 3~圖 5)。儘管如此，若把圖 1 及圖 2 與圖 3 至圖 5 比較，會發現加 Mg^{2+} 離子時的效果比加 Ca^{2+} 離子時要好，原因為 Mg^{2+} 離子的水和半徑較大。此外，當 Ca^{2+} 濃度為 50ppm， Cd^{2+} 濃度為 150ppm 時，阻截率低於 Ca^{2+} 濃度為 50ppm， Cd^{2+} 濃度為 100ppm，推測為 Ca^{2+} 離子濃度太低，使得薄膜表面有較多 Cd^{2+} 離子聚集，導致更多的 Cd^{2+} 離子透過，因此阻截率較低。

4.3 加入 Al^{3+} 離子對 Cd^{2+} 阻截率之影響

一開始我們推估加 Al^{3+} 離子時阻截率會最好，然而從圖 6~圖 8 可看

到，其阻截率較加入 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 離子時還要低，甚至比沒加 Al^{3+} 離子時的阻截率還低，一直低到 Al^{3+} 離子濃度為 100ppm，但在 Al^{3+} 濃度為 150ppm 時，阻截率卻又突然增加。由於 pH 值會影響 Cd^{2+} 水和半徑(4)，所以前半段原因可能為水解作用使得 pH 值降低，造成平均離子水和半徑降低，所以阻截率也降低；後半段可能是溶液中產生了一些高原子價之 Al^{3+} 多核化合物 $[Al_n(OH)_m]^{(3n-m)+}$ ，導致較大之濃度極化作用所致。

4.4 加入 Fe^{2+} 及 Mn^{2+} 離子對 Cd^{2+} 阻截率之影響

為了更進一步證明 pH 值的影響，我們使用一些工業廢水中同時存在的金屬離子，如 Fe^{2+} 及 Mn^{2+} ，以探討其對阻截率的影響。由圖 10 及圖 11 可發現，類似於加入 Al^{3+} 離子時的現象，我們發現增加 Fe^{2+} 及 Mn^{2+} 離子的濃度，阻截率會隨著降低，但是並不明顯。若是對照圖 9 的結果，則可發現水解作用，造成溶液的 pH 值降低，但是並不如加入 Al^{3+} 離子時明顯，所以阻截率降低亦較不顯著。

最後，在此研究中我們發現加入其他金屬離子對 Cd^{2+} 阻截率有影響，但是濾液流率則與之前研究的結果相近。此外，一些操做的條件，尤其是壓力的控制，以及薄膜的耐久性都有不錯的表現。

五、參考文獻

1. Comyn, J. Ed. , "Polymer Permeability", Elsevier, New York 1985.
2. Kesting, R.E. "Synthetic Polymer Membrane", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York 1985.
3. Lin, S. S.; Chen, S. H.; Chang, C. Y.; Chang, D. J.; Chen, C. C. Appl. Polym. Sci. 2001, 80, 2768.
4. Kawamura, Y.; Mitsunashi, M.; Tanibe, H.; Yoshida, H. *I & EC Research* 1993, 32, 386.

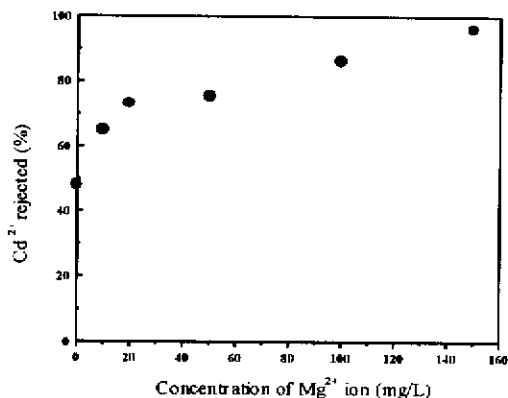


Figure 1. Effect of Mg²⁺ ion concentration on the rejection rate of Cd²⁺.
[Cd²⁺]: 50 ppm; pressure: 2-3 MPa; Temp.: 30°C.

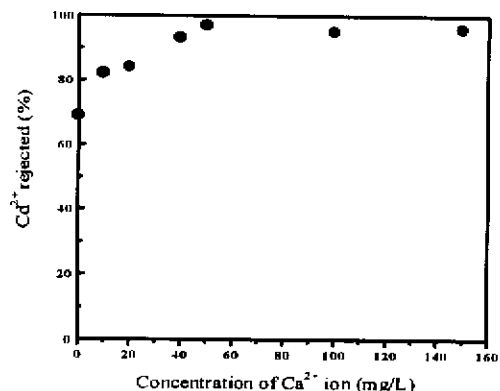


Figure 4. Effect of Ca²⁺ ion concentration on the rejection rate of Cd²⁺.
[Cd²⁺]: 100ppm; pressure: 2-3MPa; Temp.: 30 °C.

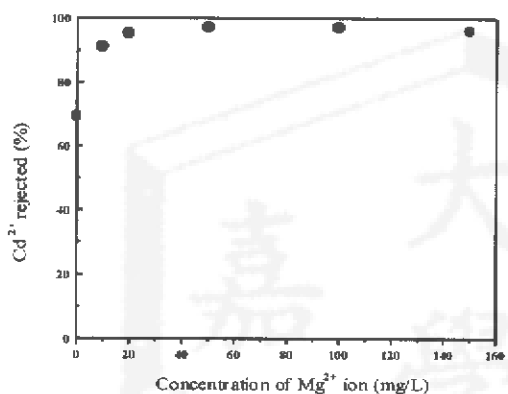


Figure 2. Effect of Mg²⁺ ion concentration on the rejection rate of Cd²⁺.
[Cd²⁺]: 100ppm; pressure: 2-3MPa; Temp.: 30°C.

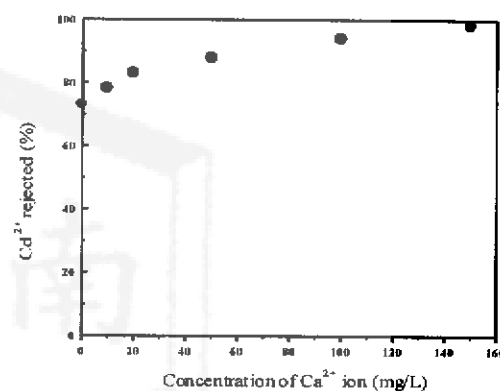


Figure 5. Effect of Ca²⁺ ion concentration on the rejection rate of Cd²⁺.
[Cd²⁺]: 150ppm; pressure: 2-3MPa; Temp.: 30°C.

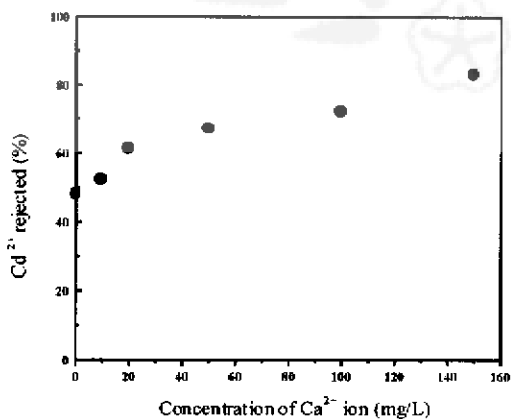


Figure 3. Effect of Ca²⁺ ion concentration on the rejection rate of Cd²⁺.
[Cd²⁺]: 50 ppm; pressure: 2-3 MPa; Temp.: 30 °C.

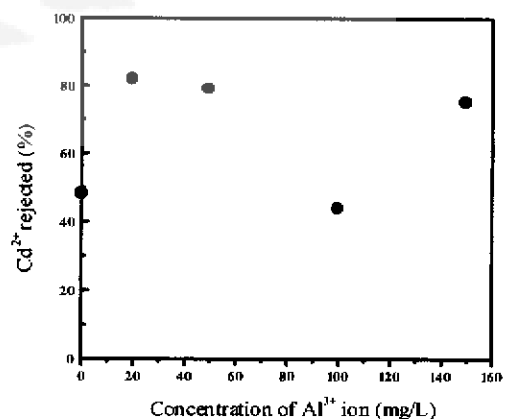


Figure 6. Effect of Al³⁺ ion concentration on the rejection rate of Cd²⁺.
[Cd²⁺]: 50 ppm; pressure: 3-4 MPa; Temp.: 30 °C.

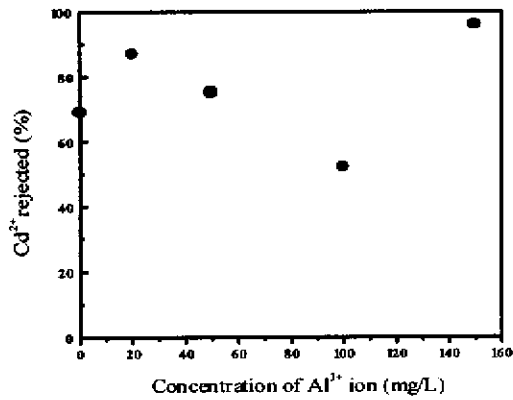


Figure 7. Effect of Al³⁺ ion concentration on the rejection rate of Cd²⁺.
[Cd²⁺]: 100ppm; pressure: 3-4MPa; Temp.: 30°C.

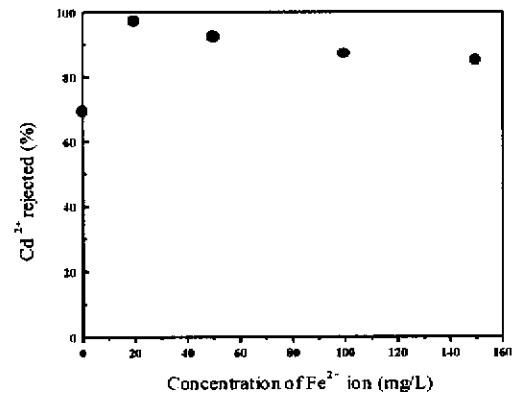


Figure 10. Effect of Fe²⁺ ion concentration on the rejection rate of Cd²⁺.
[Cd²⁺]: 100ppm; pressure: 2-3MPa; Temp.: 30°C.

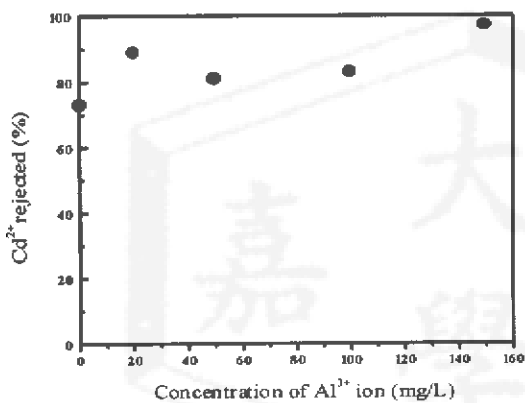


Figure 8. Effect of Al³⁺ ion concentration on the rejection rate of Cd²⁺.
[Cd²⁺]: 150ppm; pressure: 3-4MPa; Temp.: 30°C.

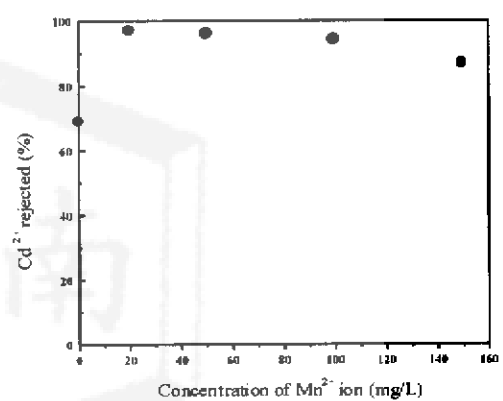


Figure 11. Effect of Mn²⁺ ion concentration on the rejection rate of Cd²⁺.
[Cd²⁺]: 100ppm; pressure: 2-3MPa; Temp.: 30°C.

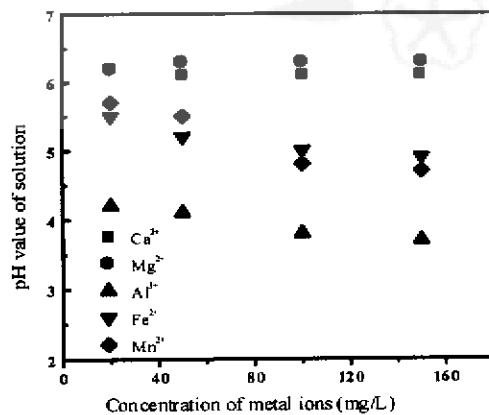


Figure 9 Effect of metal ions concentration on the pH value of solution
[Cd²⁺]: 100 ppm; Temp.: 30 °C.