

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以混合界面活性劑微胞強化薄膜過濾系統應用於水中金屬  
離子之去除與回收

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2211-E-041-006-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人：張棟江

共同主持人：陳世雄，林秀雄

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 94 年 10 月 3 日

(計畫名稱)

計畫類別： 個別型計畫            整合型計畫

計畫編號：NSC -93 - 2211 - E - 041 - 006

執行期間： 93 年 8 月 1 日至 94 年 7 月 31 日

計畫主持人： 張棟江

共同主持人： 陳世雄、林秀雄

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告            完整報告

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

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、  
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：嘉南藥理學院環境工程與科學系

中 華 民 國 94 年 10 月 1 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 以混合界面活性劑微胞強化薄膜過濾系統應用於水中金屬離子之 去除與回收

Use of micellar-enhanced membrane filtration system with mixed surfactants for metal ions removal and recovery from water

計畫編號：NSC-93-2211-E-041-006

執行期限：93年8月1日至94年7月31日

主持人：張棟江 嘉南藥理學院環境工程與科學系

### 一、中文摘要

本研究採用先期所研發之往復式無機膜過濾系統結合不同種類與配比之混合界面活性劑(SDS, CTAB 與 Triton X-100)微胞強化為前處理，來探討對於水中金屬離子之去除與回收成效。於實驗中分別以 M9(MWCO 150KDa)、M1(MWCO 300KDa)、0.14  $\mu\text{m}$ 、0.2  $\mu\text{m}$ 、0.45  $\mu\text{m}$  等五種孔徑的薄膜圓管為濾材，來過濾去除水中之銅離子。

由研究結果得知，使用混合界面活性劑微胞前處理，可大幅降低界面活性劑的使用量，並以孔徑為 M9(150KDa)之薄膜在各種不同界面活性劑配比下，對溶液中銅離子之去除效果均較其他孔徑薄膜來得優異。混合界面活性劑微胞前處理，對水中  $\text{Cu}^{+2}$  的去除效果係隨著混合界面活性劑中 SDS 的比例增加而增大。在以 M9(150kDa) 孔徑薄膜過濾時，當溶液中添加單一界面活性劑 SDS 濃度為 1CMC(5.0mM) 對  $\text{Cu}^{2+}$  去除率為 87.61%，但當 SDS 添加量增至 3CMC (15.0mM)時，對  $\text{Cu}^{2+}$  去除率可提高至 100%；另當以陰/非離子 SDS/Triton X-100(7/3) 添加濃度為 1CMC(0.22mM)時，對  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率即可達 91.88%；而以陰/陽離子 SDS/CTAB (7/3) 為混合界面活性劑其添加濃度為 1CMC(1.2mM)時，雖對  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率即可達 98.41%，但因產生沉澱物使得過濾流量大幅降低。

關鍵詞：混合界面活性劑、微胞強化、金屬離子

### Abstract

A micellar-enhanced reciprocating membrane filtration system was used for cupric ion removal from waters in this study. SDS, CTAB and Triton X-100 used as pretreatment surfactants to create a large amount of micelles then filtered by the tubular ceramic membrane which with pore sizes of M9(MWCO 150KDa), M1 (MWCO 300KDa), 0.14, 0.2 and 0.45 $\mu\text{m}$ .

It was found that the dosage of surfactants could be remarkable reduced when mixture surfactants was used as pretreatment system for cupric removal. The membrane with pore sizes of M9(MWCO 150KDa) had the highest removal performance among all the membranes. The removal efficiency increased with an increase of SDS ratio in mixture surfactant. The removal performances of  $\text{Cu}^{+2}$  were 87.61% and 100% filtered by M9 (MWCO 150kDa) membrane when the concentration of individual surfactant SDS was 1CMC (5.0mM) and 3CMC (15.0mM), respectively. In addition, the removal performance of  $\text{Cu}^{+2}$  was up to 91.88% when SDS/ Triton X-100 mixture ratio was 7/3. On the contrary, the removal performance of  $\text{Cu}^{+2}$  could be up to 98.41% when SDS/CTAB mixture ratio was 7/3, but the permeate flux reduced notably due to the sediment created.

Keywords: mixed surfactants, micellar-enhanced, metal ions

## 二、緣由與目的

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，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)。

於近年來有許多研究(4-6)顯示：以陰離子界面活性劑微胞強化超過濾法來去除水中金屬離子，均有極佳之處理成效。然而常常為提高水中金屬離子之去除率需加入超量(數倍以上 cmc 劑量)的陰離子界面活性劑之劑量，以使其產生高濃度之微胞來捕集吸附水中金屬離子。但在此同時，界面活性劑單體濃度亦會增加，如此不但造成操作費用增加，亦會使濃縮液及濾過液中之界面活性劑濃度增高，增加界面活性劑回收成本與困難。而且因為微胞濃度增加使得薄膜表面濃度極化(concentration polarization)現象愈趨顯著，使得過濾阻抗增大過濾成效降低。有學者研究指出(7-10)：於陰離子界面活性劑溶液中加入少量非離子性界面活性劑，可有效的降低微胞親水端之電雙層斥力，使得微胞更容易形成，故混合界面活性劑之 cmc 值可比單純使用陰離子界面活性劑之 cmc 值大幅降低，且亦可形成較大尺寸之微胞，如此不但可節省界面活性劑之總加量，也使界面活性劑之單體濃度降低，同時亦可形成較大尺寸與數目之微胞能提昇過濾成效。

## 三、結果與討論

### 1. 混合界面活性劑之 CMC 值

將兩種不同類型界面活性劑依不同配比混合添加入去離子水中，以恆溫水槽控制該溶液溫度，將陰離子界面活性劑 SDS、陽離子界面活性劑 CTAB 和非離子界面活性劑 Triton X-100，依 SDS/CTAB 和 SDS/Triton X-100 兩種方式混合，並依照

不同的混合配比量，逐次添加入二段水中，並由表面張力計與導電度計分析不同配比下的臨界微胞濃度值，所得結果如表 1 和圖 1 所示。

一般將兩種或兩種以上的界面活性劑混合使用，皆會產生較單一界面活性劑更大的界面特性與效應，由表 1 和圖 1 得知，以 SDS 和 Triton X-100 混合使用的情況下，可有效的降低使用單一界面活性劑 SDS 時之 CMC 值。當 SDS/Triton X-100 配比为 9/1 時，即可將 CMC 值小降至 0.22mM 與單純使用 Triton X-100 的 CMC 值 0.21mM 相同，而且並不隨著 Triton X-100 的配比上升而有所變化。使用陰/陽離子界面活性劑 SDS/CTAB 配比混合的批次實驗結果中也同樣會有將 CMC 值降低至 CTAB 臨界微胞濃度的情形，由單純使用 SDS 的 CMC 值 8.27mM 下降至約為 1mM。然而使用 SDS/CTAB 混合界面活性劑的 CMC 並非如 SDS/Triton X-100 CMC 值僅需少量的 Triton X-100 即可降低至最低點，SDS/CTAB 的混合比例需達 8/2 時才會下降趨於穩定，並且在溶液部份會有沈澱物的產生。

### 2. 混合陰 / 非離子界面活性劑 (SDS/Triton X-100) 微胞強化前處理

將陰離子界面活性劑 SDS 與非離子界面活性 Triton X-100 依照不同的混合配比濃度 7/3、5/5、3/7 三種不同配比添加入溶液中，同樣以含有銅離子濃度 10mg/l 的溶液進行過濾 2 小時，操作壓力為 100 PSI，過濾時間 90 秒，前 5 秒為逆洗時間，排放濃縮液時間為每三次周期排放一次，操作時間為 2 小時。其結果如圖 2~ 4 及表 2 所示。

由上述結果得知，濾液流量隨著薄膜孔徑增大而增加，此係由於薄膜孔徑愈大阻抗愈小而可獲得愈大之濾液流量。另外，在金屬離子去除方面：以孔徑為 M9(150KDa)之薄膜在各種不同界面活性劑配比下，對溶液中銅離子之去除效果均較其他孔徑薄膜來得優異。而於表 2 中亦顯示，以 M9 孔徑之薄膜過濾時，除在陰/非離子界面活性劑比例 (SDS/Triton X-100) 為 3/7 情況

下，因溶液中混合界面活性劑中之陰離子界面活性劑 SDS 的含量較少，故混合界面活性劑所形成之微胞其表面負電荷密度較低，使得混合界面活性劑微胞對溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  之吸附效果較差，造成過濾時無法有效阻留溶液中之  $\text{Cu}^{2+}$  外，其他比例下的過濾結果均有不錯的成效，而且對水中金屬離子之去除效果隨著 SDS/TX-100 之配比增大而增加。

### 3. 混合陰/陽離子界面活性劑(SDS/CTAB) 微胞強化前處理

同樣地，為了能夠在微胞強化薄膜過濾程序中有效的節省界面活性劑的使用量與提升溶液中金屬離子的去除效果，本實驗選擇由相關文獻指出能夠產生較強的混合增效作用與界面能力的陰/陽離子混合界面活性劑 SDS/CTAB 的混合配比來進行微胞強化薄膜過濾程序，經由 7/3、5/5、3/7 三種不同的配比，並將溫度控制在  $25^{\circ}\text{C}$  下，再以含有銅離子濃度  $10\text{mg/l}$  的溶液進行過濾，操作壓力設定為 100 PSI，過濾時間 90 秒，逆洗時間為 5 秒，排放濃縮液時間為每三次周期排放一次。其結果如圖 5~7 及表 3 所示。

由實驗中將陰/陽離子界面活性劑混合於溶液中時，因具有較強的混合效應，造成溶液中產生具有極強界面活性的白色懸浮物，因此由圖 2 至圖 4 及表 7 得知，因為溶液中所形成的白色懸浮物造成在薄膜表面上形成濾餅堆積現象極為顯著，進而造成過濾阻抗增大，故濾液流量較添加其它界面活性劑的 MEUF 程序來得少，其中尤其當將陰/陽離子界面活性劑以相同比例混合(5/5)情況下最為顯著。另外，濾液流量也隨著薄膜孔徑增大而增加。

在金屬離子去除方面：同樣以孔徑為 M9 之薄膜對溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  有較好的濾除效果。而就不同的混合比例而言，隨著 SDS 之混合配比增加，因所形成之混合界面活性劑微胞的表面電荷值較大的因素，使得其在對溶液中對金屬離子的排拒率也跟著增大。

### 四、成果自評

本計劃之成果歸納如下：

- (1) 界面活性劑形成微胞的濃度會隨著溫度與混合界面活性劑比例的不同而改變，為達到有效利用地目的，適當的控制系統中的影響參數，將能獲得減少界面活性劑使用量的目的。
- (2) 以金屬離子為污染物的情況下，界面活性劑形成微胞與否是影響排拒率的主要關鍵，隨著濃度增加雖有助於對  $\text{Cu}^{2+}$  的去除，但相對的透過量也會因此下降，在未形成微胞的界面活性劑濃度下雖可藉由濃度極化來提升排拒效果，但本研究所使用的往復式過濾系統能定時逆洗而造成在低濃度界面活性劑的去除能力下降。
- (3) 混合界面活性劑的應用，有助於降低在 MEUF 程序上界面活性劑的使用量，其中 SDS/CTAB 混合界面活性劑方式比單純使用 SDS 的使用量減少了約 16 倍 ( $8.2\text{ml}/0.5\text{ml}$ )；SDS/TX-100 則減少了約 40 倍 ( $8.2/0.22$ )。在去除  $\text{Cu}^{2+}$  的效果上也會隨著 SDS 的比例增加而有較佳的效果。而使用陰/陽離子的混合界面活性劑則會因為其所產生的懸浮物質而造成薄膜表面易阻塞和阻抗上升，使得透過量相對減少。
- (4) 微胞強化薄膜過濾程序中使用混合界面活性劑比使用單一界面活性劑有較大的效益，因界面活性劑使用量的減少有利於後續在界面活性劑回收與處理。
- (5) 使用 SDS/Triton X-100 的結果顯示均較單純使用 SDS 有較大的濾液量，而使用 SDS/CTAB 則可獲得最佳的去除效果，但因有沉澱物的產生卻使得薄膜易於阻塞與阻抗上升。

### 五、參考文獻

1. 電鍍工業廢水污染防治，經濟部工業局工業污染防治技術服務團財團法人中國技術服務社編印(1996)。
2. 顧洋，界面活性劑對化學置換程序處理含鉻離子廢水影響之研究，第二十四屆廢水技術研討會論文集，553，(1999)。
3. 黃益助，利用米糠粒吸附水中重金屬之

研究，第二十四屆廢水技術研討會論文集，605，(1999)。

4. 劉傳崑，利用電鍍法從薄膜微胞廢液中回收銅和界面活性劑，淡江大學水資源及環境工程學系碩士論文 (2001)
5. Sirkar K.K., Membrane Separation Technologies: Current Developments, Chem. Eng. Comm., 157, 145-184 (1997)
6. Cartwright P.S., Industrial wastewater treatment with membranes – A United States perspective, Wat. Sci. Tech., 25, 373 (1992).
7. Drioli E., Membrane operations for the rationalization of industrial products, Wat. Sci. Tech., 25, 107 (1992).
8. Probstein R.F., C. Calmon and R.E. Hicks, Separation of Organic Substances in Industry Wastewaters by Membrane Processes, EPA/600/8-83-011
9. Tung C.C., Y.M. Yang, C.H. Chang and J.R. Maa, Removal of copper ions and dissolved phenol from water using micellar-enhanced ultrafiltration with mixed surfactants, Waste Management, 22, 695(2002).
10. Azoug C., Z. Sadaoui, F. Charbit and G. Charbit, Removal of cadmium from wastewater by enhanced ultrafiltration using surfactants, Canadian J. Chem. Eng. 75(4), 743(1997).

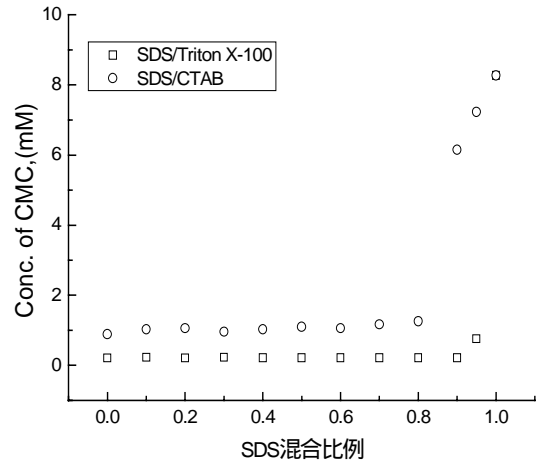


圖 1 不同界面活性劑混合比例與 CMC 值之關係

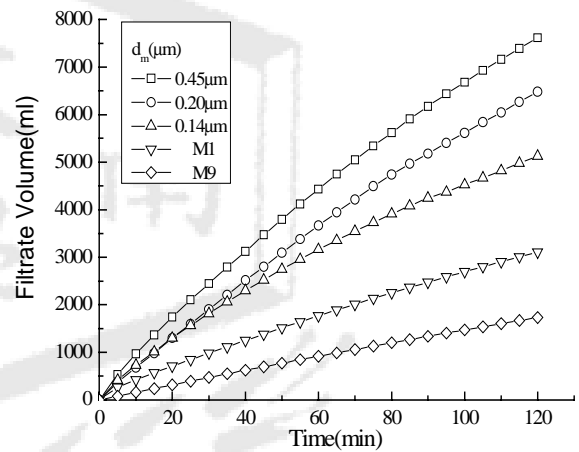


圖 2 SDS/TX-100(3/7)過濾溶液中 Cu<sup>2+</sup>之流量

表 1 不同界面活性劑混合比例與 CMC 值之關係

SDS 混合比例	1.0	0.9	0.7	0.5	0.3	0.1	0
SDS/T X-100 CMC	8.27	0.22	0.22	0.22	0.23	0.23	0.21
SDS/CTAB CMC	8.27	6.15	1.17	1.10	0.96	1.03	0.89

單位：毫莫耳濃度(mM)

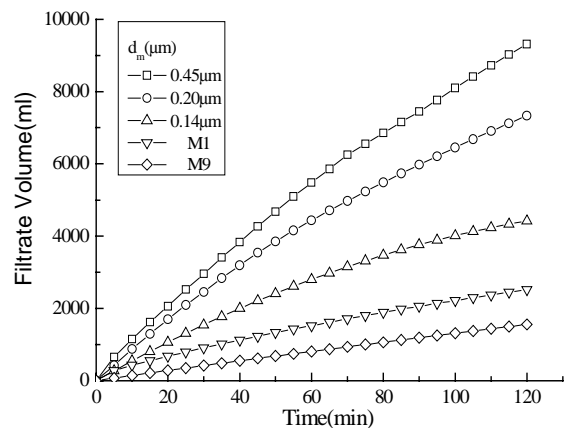


圖 3 SDS/TX-100(5/5)過濾溶液中 Cu<sup>2+</sup>之流量

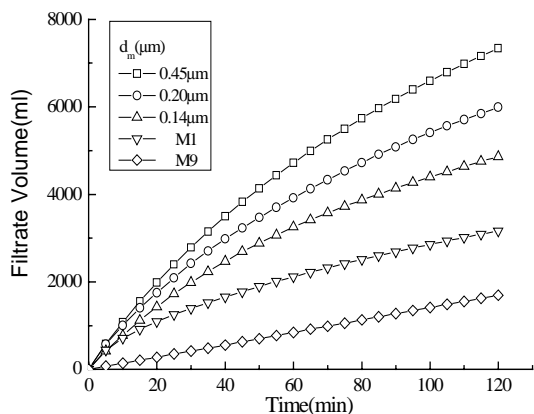


圖 4 SDS/TX-100(7/3)過濾溶液中 Cu<sup>2+</sup>之流量

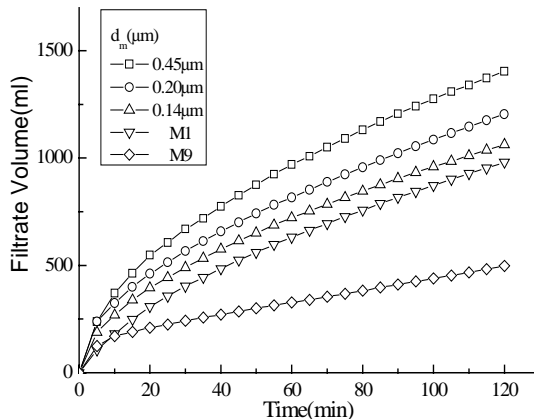


圖 6 SDS/CTAB (5/5)過濾溶液中 Cu<sup>2+</sup>之流量

表 2 SDS/TX-100 不同配比過濾成效

界面活性劑	界面活性劑濃度	薄膜孔徑(dm)	濾液流量(ml)	排拒率(%)
SDS/TX-100 (3/7)	1.0CMC (0.22mM)	M9	1733.5	36.35
		M1	3108.0	16.96
		0.14μm	5126.2	15.68
		0.20μm	6480.5	14.35
		0.45μm	7615.5	10.57
SDS/TX-100 (5/5)	1.0CMC (0.22mM)	M9	1556.4	88.86
		M1	2520.9	48.93
		0.14μm	4425.2	21.52
		0.20μm	7334.5	18.85
		0.45μm	9314.6	15.61
SDS/TX-100 (7/3)	1.0CMC (0.22mM)	M9	1693.5	91.88
		M1	3158.6	58.82
		0.14μm	4863.6	27.43
		0.20μm	5994.2	17.27
		0.45μm	7340.6	16.97

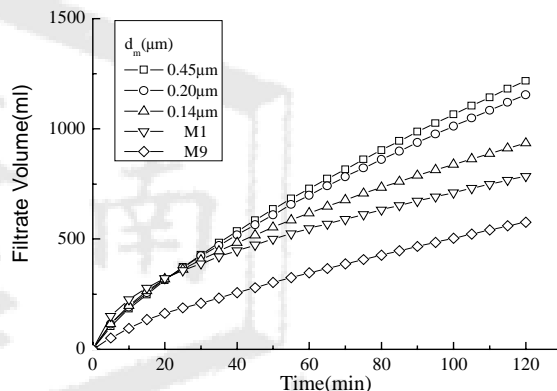


圖 7 SDS/CTAB (7/3)過濾溶液中 Cu<sup>2+</sup>之流量

表 3 SDS/CTAB 不同配比過濾成效

界面活性劑	界面活性劑濃度	薄膜孔徑(dm)	濾液流量(ml)	排拒率(%)
SDS/CTAB (3/7)	1.0CMC (1.2mM)	M9	128.4	46.53
		M1	145.0	18.85
		0.14μm	152.5	16.71
		0.20μm	156.2	6.19
		0.45μm	333.0	3.94
SDS/CTAB (5/5)	1.0CMC (1.2mM)	M9	497.2	96.95
		M1	980.6	45.79
		0.14μm	1062.6	38.85
		0.20μm	1204.2	33.71
		0.45μm	1403.4	21.52
SDS/CTAB (7/3)	1.0CMC (1.2mM)	M9	576.8	98.41
		M1	785.4	77.67
		0.14μm	935.2	42.42
		0.20μm	1154.2	39.02
		0.45μm	1217.4	25.35

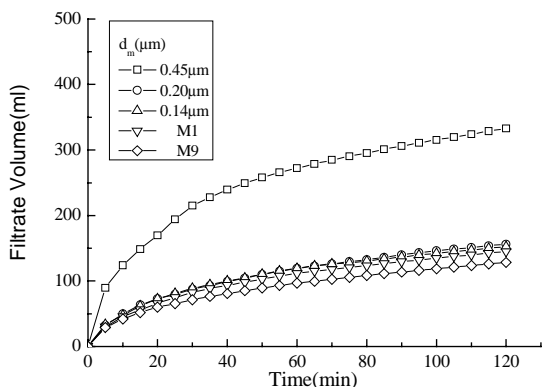


圖 5 SDS/CTAB(3/7)過濾溶液中 Cu<sup>2+</sup>之流量