嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

薄膜分離系統之開發及其環境污染與資源回收之應用(II)
子計劃(二)**: 微過濾系統染料廢水去色之研究**

計畫類別：□個別型計畫　　■整合型計畫

計畫編號：CNEM94-01 子計畫 (二)

執行期間：94 年 1 月 1 日至 94 年 12 月 31 日

計畫總主持人： 陳世雄

子計畫主持人：張錦松

執行單位：環境資源管理系

中華民國　95 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(一): 微過濾系統染料廢水去色之研究

Decolorization of industrial effluent wastewater by microfiltration system

摘要

傳統的超過濾從廢水中去除直接染料上是無效率，本研究通過以微胞強化超過濾去除廢水中染料之色度，研究顯示染料的去除色係數由 65%變化到 95%，藉由增加染料進料濃度，而染料之去除係數及脫色亦隨之增加，染料去除效率和脫色程度可由一個理想界面活性劑添加而獲得，在理想的操作條件下其去除效率大於 95%，薄膜之滲透性亦佳。

前言

近幾年，染料廢水中色度的去除飛場受到重視，在學術研究上它有得到重要的注意不僅因為染料廢水毒性危害而且主要由於它對能見度的影響。

染料廢水的脫色技術包含氧化處理、觸媒氧化處理、吸附處理和生物處理等方法，一般而言，在工業合成染料廢水多藉由傳統生物處理程序而加以去除。氧化處理、觸媒氧化處理技術可能對染料廢水的脫色俱有效率，但是最初或操作之化學藥劑成本所費不貲，氧化過程可以脫色並有效降解有機物(1-2)，常用推之氧化劑包括鈉次氯酸鹽(NaOCl)等氧化劑，並且氧化處理技術常因廢水化學條件限制其能處理過程，因此染料廢水幾乎不能夠藉著傳統的化學氧化處理分解的染料完全排除，染料廢水之脫色即是利用活性碳和活性氧化鋁等孔隙性顆粒狀以吸附過程將染料分子吸附於吸附材表面而將色度降低(3-6)，用活性碳和活性氧化鋁即用於顆粒狀的活性碳之吸附作用,或生物學的有效分解方法低效能高操作成本(7)；化學法則氧化劑有高花費之限制。

因此發展一項更有效率且低成本的技術從染料廢水解決顏色廢水問題是必要的。由先前之研究發現薄膜技術俱有節省成本與低設廠成本的優勢(8-12)。超過濾膜利用於廢

水處理可藉由低壓超過濾分離廢水中的染料，但超過濾膜的分離性能是受操作因素之影響如:進料的濃度，工作壓力，膜的性質和染料分子等。由先前研究成果得知傳統之超過濾分離薄膜缺少脫色的性能，如欲利用去除廢水之色度應修改超過濾的特性方能有效增加廢水脫色的效果。

很多研究發現微胞超過濾技術應用可由廢水中去除低分子量的有機物(13-14)，因此微胞超過濾系統應用廢水中去除溶解性有機物在近幾年逐漸受到重視。微胞超過濾系統應用中選擇操作條件會影響其分籬離之性能，例如界面活性劑的濃度、操作壓力和進料器溶液的黏度會影響到分離的性能。通常，微胞超過濾系統要避開高濃度的界面活性劑以免形成 n-mers，研究文獻顯示以 MEUF 是一個非常有效率地從廢水中去除有機物質的分離技術，溶質平均去除率為 99.7 及在測試條件下有好出水流量(12) 。

本研究擬以微胞超過濾技術(MEUF)之薄膜技術應用在廢水中脫色，期望能有效的去除廢水中色度和回收廢水和獲得一些有用的物質。MEUF 能被應用在處理廢水中之稀釋放縱有機物濃度，使用 MEUF 來去除廢水中的染料，MEUF 的性能是受到以下的因素而影響，例如界面活性劑的濃度，染料濃度，操作壓力和 pH 值，藉由 MEUF 使其溶液的滲透和染料的去除係數得到有效改進。

材料和方法

材料

Direct Red 18 是由在台灣台南 Tong Phong 公司獲得。十二烷硫酸鈉從莫克化學公司獲得。

微胞強化超過濾

實驗裝置概要如圖 1 所示。微胞強化超過濾實驗在橫流槽中實行，包覆管子包含循環水為了保持固定的溫度。聚嘲碸膜從 Minipore 公司獲得(MWCO=10000 道耳

吞)，薄膜在超過濾測試運轉前先浸泡在進料溶液中一晚，滲透量的測量和採樣是獲得週期性始終在運轉，染料濃度的測定是使用 UV-可見光分光光度計 (Shmaza model UV1120)。脫色的性能的測定是由進料溶液滲透的比例符合美國染料加工學會顏色單位(ADMI)。滲透量的測定由電子重量天平量測

滲透率 P ($m^3N^{-1}sec^{-1}$)由以下的公式為定義：

$P= Jy/\Delta P$

Jy=滲透量 (m^3/m^2sec)

ΔP(MPa)=薄膜的壓力梯度。

薄膜分離性能的測定是由去除係數 (R)，定義為

$R= [1-(C_p/C_f)] \times 100\%$

C_p=染料滲透的濃度。

C_f=進料器染料的濃度。

染料脫色則以下公式為定義：

脫色=$[[ADMI_{feed}/ADMI_{permeate}] \times 100\%$

ADMI=美國染料加工學會顏色單位。

結果和討論

界面活性劑濃度對薄膜性能的影響

薄膜性能和界面活性劑 (十二硫酸鈉,SDS)濃度在水溶液中對薄膜性能之影響如圖 2 所示。壓力為 0.3MPa 和在進料染料的濃度為 50ppm，薄膜的滲透率因在進料溶液中的界面活性劑濃度增加而減小。如圖 2 所示，可以發現染料的去除率首先因在進料溶液的 SDS 濃度升到 8.3Mm (CMC)而增加和隨後 SDS 濃度增加時而會進一步減少。在水溶液中 SDS 的微胞臨界濃度在 8.3mM。因此將水中 SDS 濃度升到 8.3Mm 時則微胞形成，所以由於在進料溶液中微胞的形成就增加染料的去除率。另外，微胞過濾透過率的

減小能解釋為在接近薄膜表面有濃度極化的結果，當表面濃度大於 8.3mM(CMC)時，染料的透過率和去除係數都減少，染料的去除係數的減少可能是由於超過濾在水溶液中的界面活性劑而形成 n-mer。微胞大小的減小是因為 n-mer 的形成，而在 Yeh (6)的報導中亦有類似的結果。

圖 3 所示為界面活性劑濃度在染料脫色的影響，測試的條件和上述的相同。如圖 3 所示，可發現染料的脫色與染料的去除係數有相同的趨勢。當 SDS 濃度在 16.6Mm 及在進料器染料的濃度為 50ppm 和操作壓力為 0.3MPa 時，染料去色率為 96%。為了考慮操作成本，可發現到在測試染料濃度為 50ppm 和操作壓力為 0.3MPa 下其最理想的界面活性劑濃度為 16.6mM。

進料染料濃度在薄膜性能的影響

如圖 4 所示為在進料器溶液染料濃度對薄膜性能的影響，顯然在進料 SDS 測試濃度為 16Mm 和操作壓力為 0.3Mm 下其透過率隨染料濃度的增加而稍微的減小。由於增加進料溶液染料的濃度其微胞增大，使染料多數無法被包覆於微包內。由此可見染料濃度的增加使濃度極化的影響，由於較高的染料濃度而形成較大的微胞與水相含較高染料濃度因此增加進料溶液的濃度而染料的去除係數也增加。

圖五所示為在進料器染料濃度在染料脫色上的影響，由圖發現在實驗條件 SDS 進料為 16.6mM 和操作壓力為 0.3MPa 下，其增加進料染料濃度染料的脫色就減少。儘管藉由增加染料的濃度在微胞染料的包覆也增加，藉由增加染料的濃度在膨潤溶液中不溶的染料也將增加。染料是一個小分子和它能容易地滲透過薄膜。因此，在進料器溶液較高的染料濃度誘導在膨潤溶液殘餘的染料和導致較低的脫色。它可以斷定在分離程序中染料最理想的濃度應是最理想的染料界面活性劑濃度的比例。在這個研究中，在 SDS 為 16.6Mm 和操作壓力為 0.3MPa 下其在進料器溶液的最理想染料濃度為 50ppm。

操作壓力對薄膜性能的影響

圖 6 所示為透過率的依賴和在操作壓力染料的去除係數。它可被觀察到實驗條件在進料器溶液之 SDS 為 16.6mM 和染料濃度為 50ppm 下其染料的去除係數和透過率會隨著操作壓力的增加而下降。因為濃度極化的影響，在增加操作壓力下其微胞溶液層的厚度同時以較高濃度通過薄膜。所以透過率和染料的去除係數會因增加操作壓力而下降。

圖 7 所示為操作壓力對脫色上的影響。它可被觀察實驗條件在進料器溶液之 SDS 為 16.6Mm 和染料濃度為 50ppm 其染料的脫色會隨著增加其操作壓力而下降。脫色也因由薄膜表面濃度極化的影響而下降，因此能推斷出較低的操作壓力下將獲得較高的透過率、去除係數和染料的脫色效果。

pH 對薄膜性能的影響

圖 8 所示為在進料溶液之 pH 對薄膜分離性能的影響。它可被觀察到在實驗條件 SDS 為 16.6mM 和在進料器溶液之染料濃度為 50ppm 下，pH 值差不多在 3~9 之範圍對其透過率之影響。然而，當染料的去除係數與溶液 PH 值無關，在 pH 3-9 時為染料的去除係數影響不顯著，但發現在 pH 大於 9 時則為顯著的減少。它可能原因是微胞的組成在 pH=3~9 時為穩定的但當 pH 大於 9 時則會被破壞因此導致去除係數之降低。

此外，圖 9 為以變化 pH 在相同的實驗條件下對去色率的影響。由結果被發現到染料的脫色在 pH=3~9 的範圍內是不變的和在進料器溶液 pH 大於 9 時則發現有顯著的減少。造成此種結果之原因是溶液在 pH=3~9 的範圍內微胞是穩定的但當 pH 大於 9 時則微胞是被破壞因此導致去除色度能力之降低。

結論

染料廢水成功地由使用十二烷苯磺酸鈉為界面活性劑之微胞超過濾來分離。下列的本研究基本的貢獻：

(1) 由增加 SDS 在進料溶液的濃度，染料的去除係數將因為 n-mer 的形成而減少。在大量的溶液中增加染料的濃度其染料的脫色能力減小。

(2) 在進料溶液中增加染料的濃度，染料溶解在每個微胞中的數量增加和微胞較大，藉由增加染料的濃度造成濃度極化的作用也增加。另外，染料的去除係數隨著在進料溶液染料濃度的增加而增加，同時染料的脫色會由於染料不溶在溶液中而減少。

(3) 由於濃度極化的影響，較低的工作壓力將得到較高的滲透性，去除係數和染料的脫色效果。

(4) MEUF 膜的性能在 pH 操作範圍在 3-9 間為最平穩，但在 pH=9 以上時微胞則被破壞。

References

1. C. N. Chang, J. G. Lin, A. C. Chao, and C. S.Liu , Modified Nernst model for on Line Control of the Chemical Oxidation Decoloring Process, Wat. Sci. Tech., 34(3-4), (1996)151-157.

2. S. H. Lin, and C. C. Lo, Fenton process for treatment of desing wastewater, Wat. Res., 31(8), (1997) 2050-2056.

3. M. C. Marquez , and C. Costa , Biomass concentration in PACT Process, Wat. Res., 30(9), (1996) 2079-2085.

4. M. M. Nassar,, M. F. Hamoda, and G. H. Radwan, Adsorption equilibria of Basic Dyestuff onto Palm-Fruit Bunch Particles, Wat. Sci. Tech., 32(11), (1995) 27-32..

5. L. C. Moris, O. M. Freitas, E. P. Goncalves, V. L. Vasconcelos ,and C. G. Gonzalez Beca , Reactive Dyes Removal From Wastewater by adsorption on Eucalyptus Bark: Variables that define the process, Wat. Res., 33(4), (1999) 979-988.

6. R. Y. Yeh ,and A. Thomas, Color Difference Measurement and Color Removal from Wasteaters using Different Adsorptions, J. Chem. Tech. Biotechnol., 63, (1995) 55-59.

7. R. Ganesh,, G. D. Boarman, and D. Michelen, Fate of Azo Dyes in Sludges, Wat. Res., 28(6), (1994) 1367-1376.

8 X. Jain, Y. Dai, G. He, G. Chen, Preparation of Uf and Nf poly(phthalazine ether sulfone ketone) membrane for high temperature application, J. Membrane Sci., 161(1), (1999)185-191.

9 A. Rozzi, M. Antonelli, and M. Arcari, Membrane treatment of secondary textile effluents for direct resuse, Water Science and Technology, 40(4), 409-416(1999).

10 I. Koyuncu, F. Yalin, and I. Ozturk, Color removal high strength paper and fermentation industry effluents with membrane technology, Water Science and Technology, 40(11), 241-248(1999).

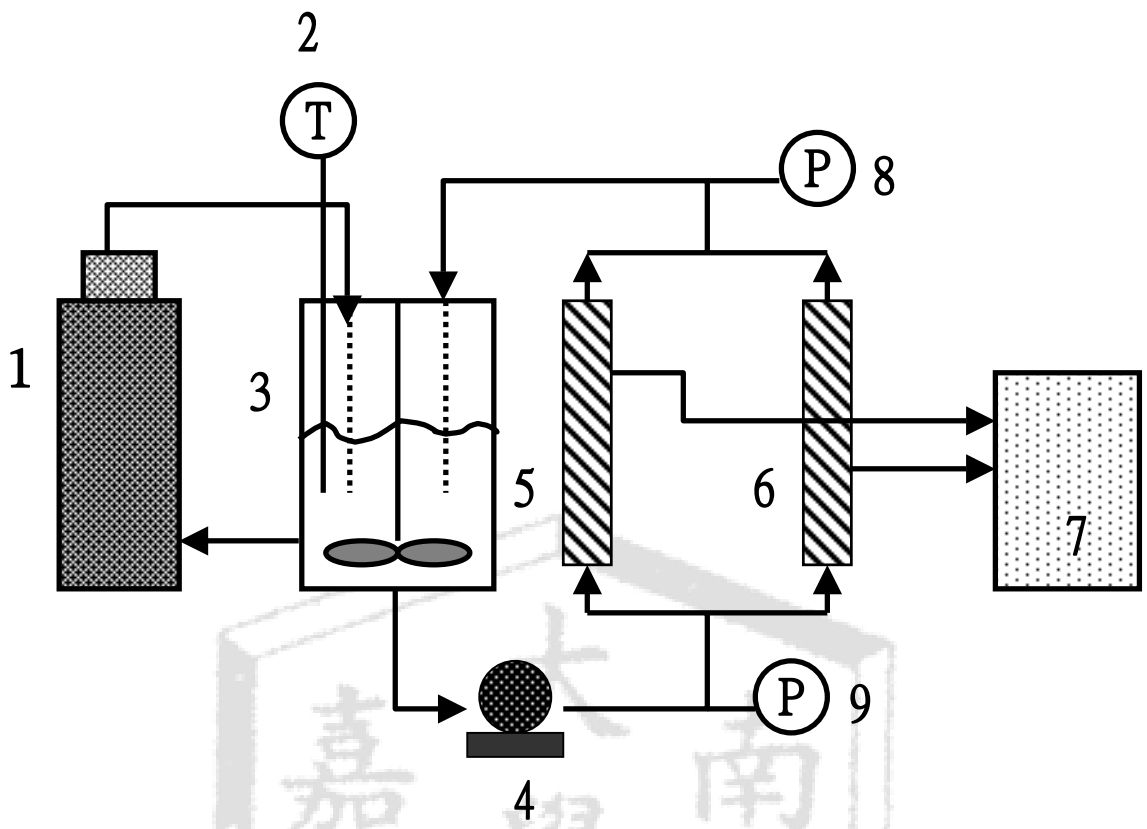
11. R. S. Juang ,, J. F. Liang , and J. D. Jiang , Removal of dyes from Aqueous Solution by low pressure Batch Ultrafiltration, Sep. Sci. Tech., 28(11-12), (1993)2049-2059.

12. R. O. Dunn Jr. and J. F. Scamehorn, Use of micelle-enhanced ultrafiltration on remove sissolved organic fron Aqueous Stream, Sep. Sci. Tech., 20(4), (1985)257-284.

13. D. Myers," Surfaces, Interfaces and Colloids:principle and applications", chapter 16, VCH Publishers, Inc., New York, 1991.

14. S. Gelinas and M. E. Weber, Micellar-Enhance Ultrafiltration using a twin-head cations surfactant, Separation Science and Technology, 33(9), (1998) 1241-1254.

Figure 1.



The flow sheet of experimental setup used

1: Temperature controler

2: Thermometer

3: Feed Tank

4: Feed pump

5: Ultrafiltration membrane unit

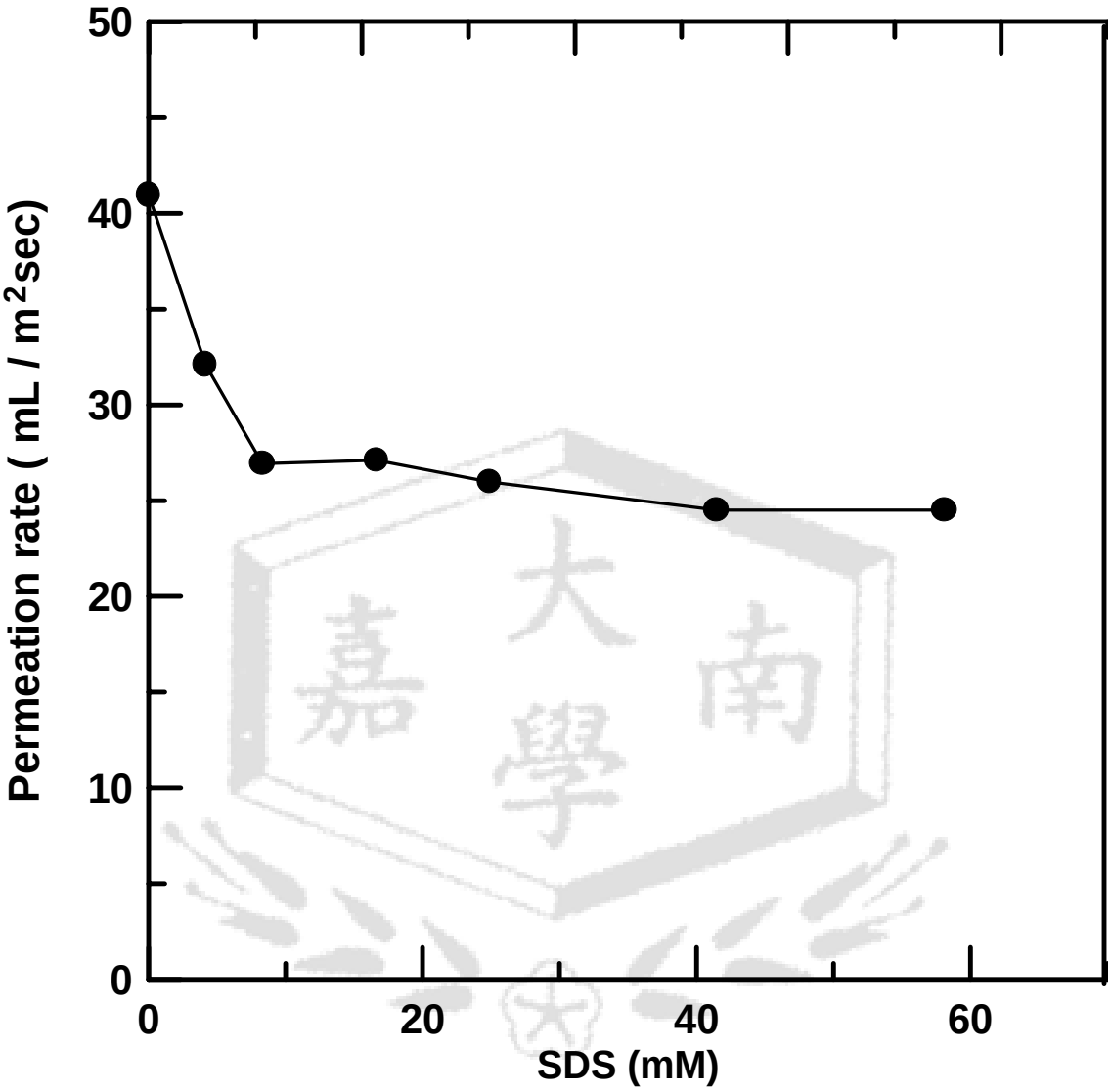
6: Ultrafiltration membrane unit

7: Permeate

8: Pressure Gauge

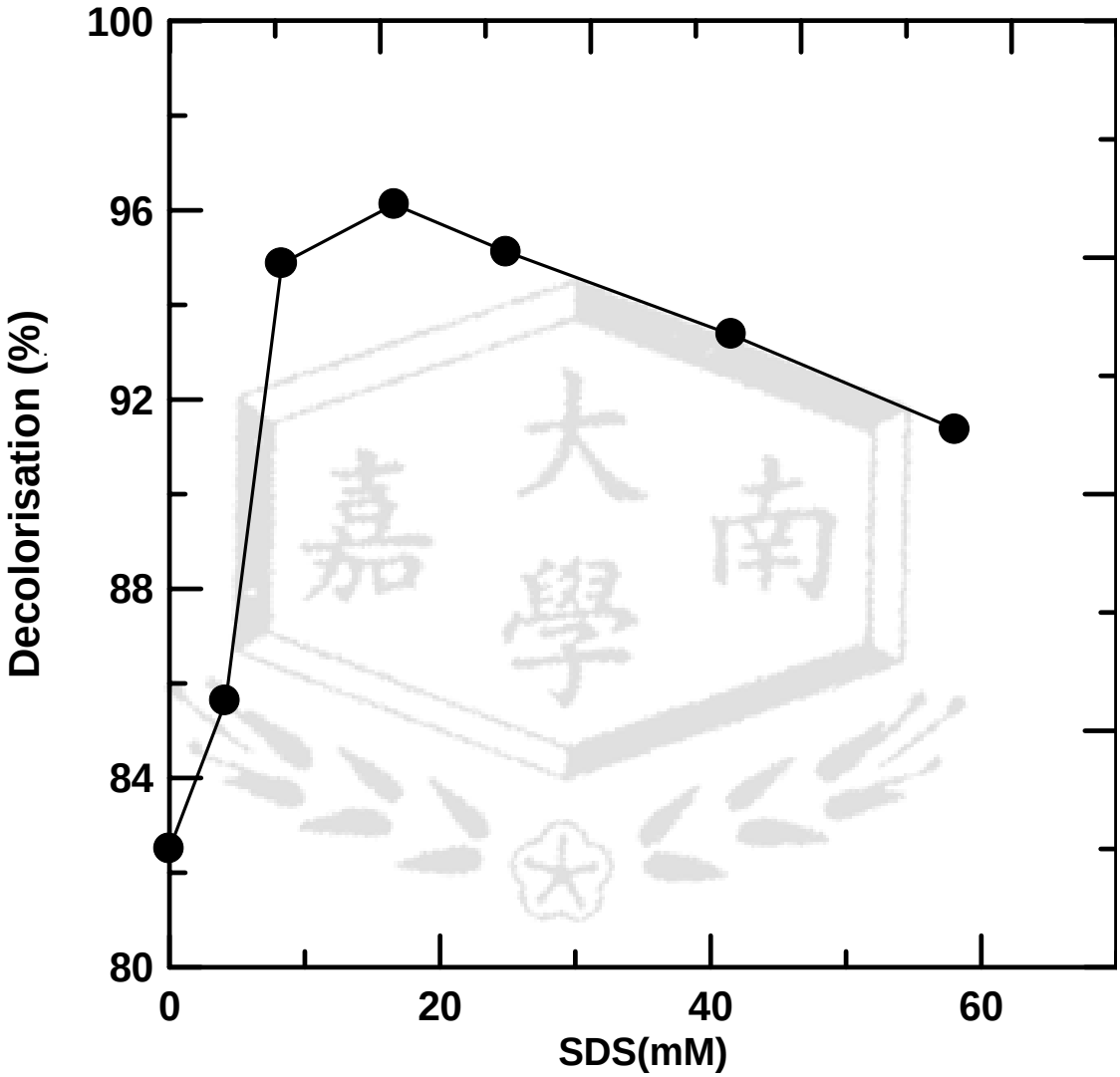
9: Pressure Gauge

Figure 2.



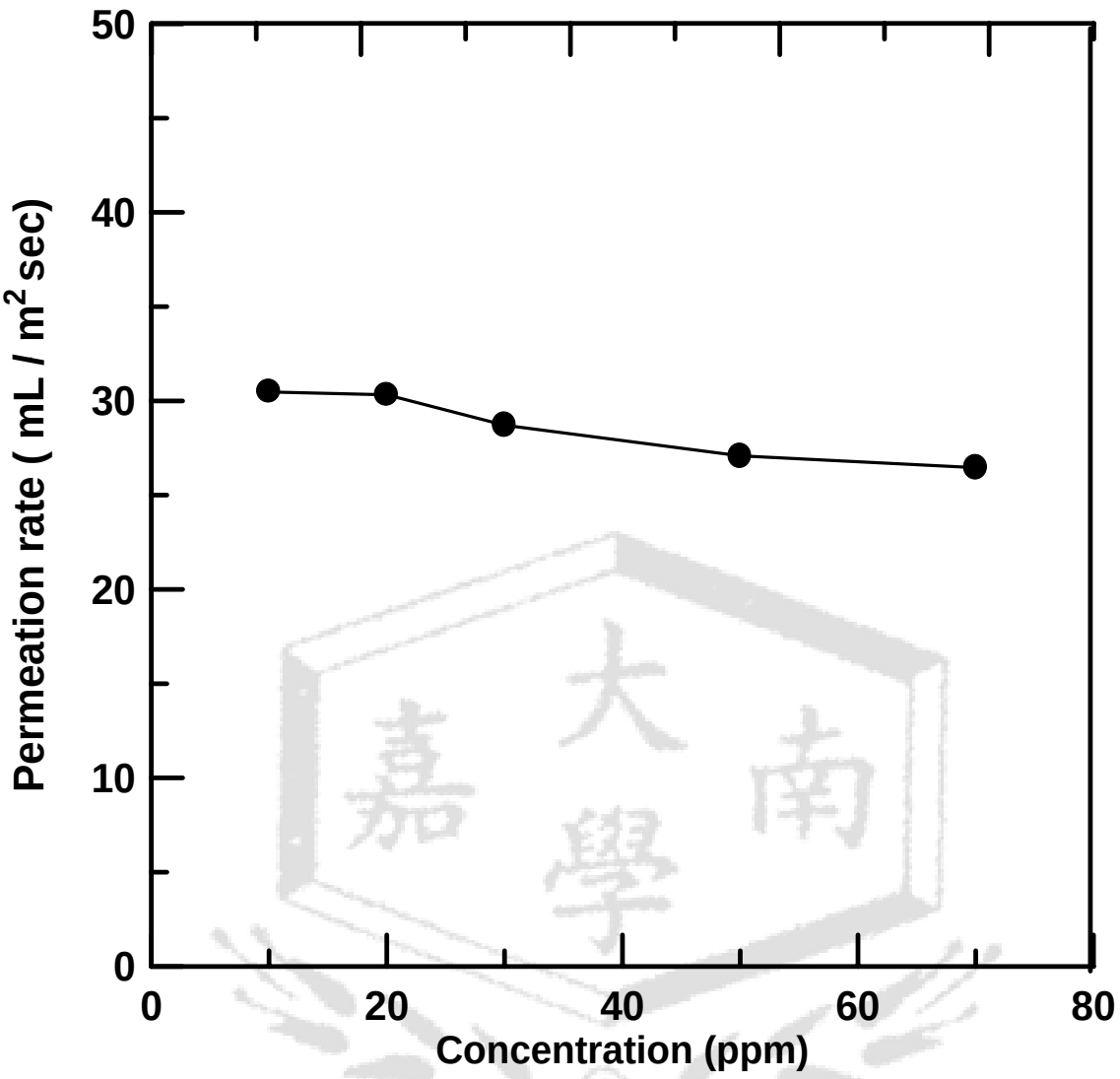
The relationship between MEUF membrane permeation flux and SDS concentration for synthetic wastewater.

Figure 3.



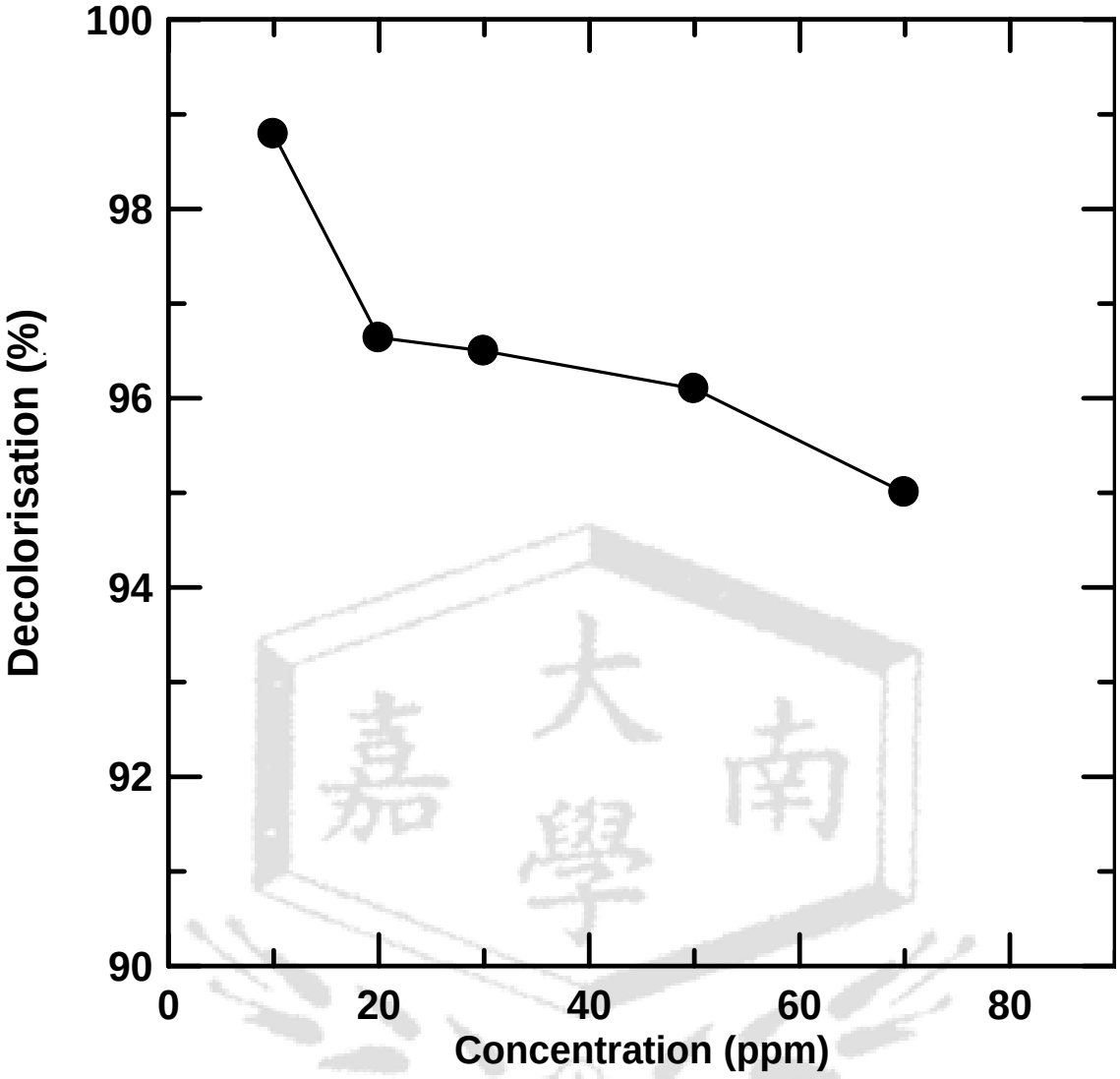
Effect of surfactant concentration on dye decolorization of membranes in synthetic wastewater

Figure 4.



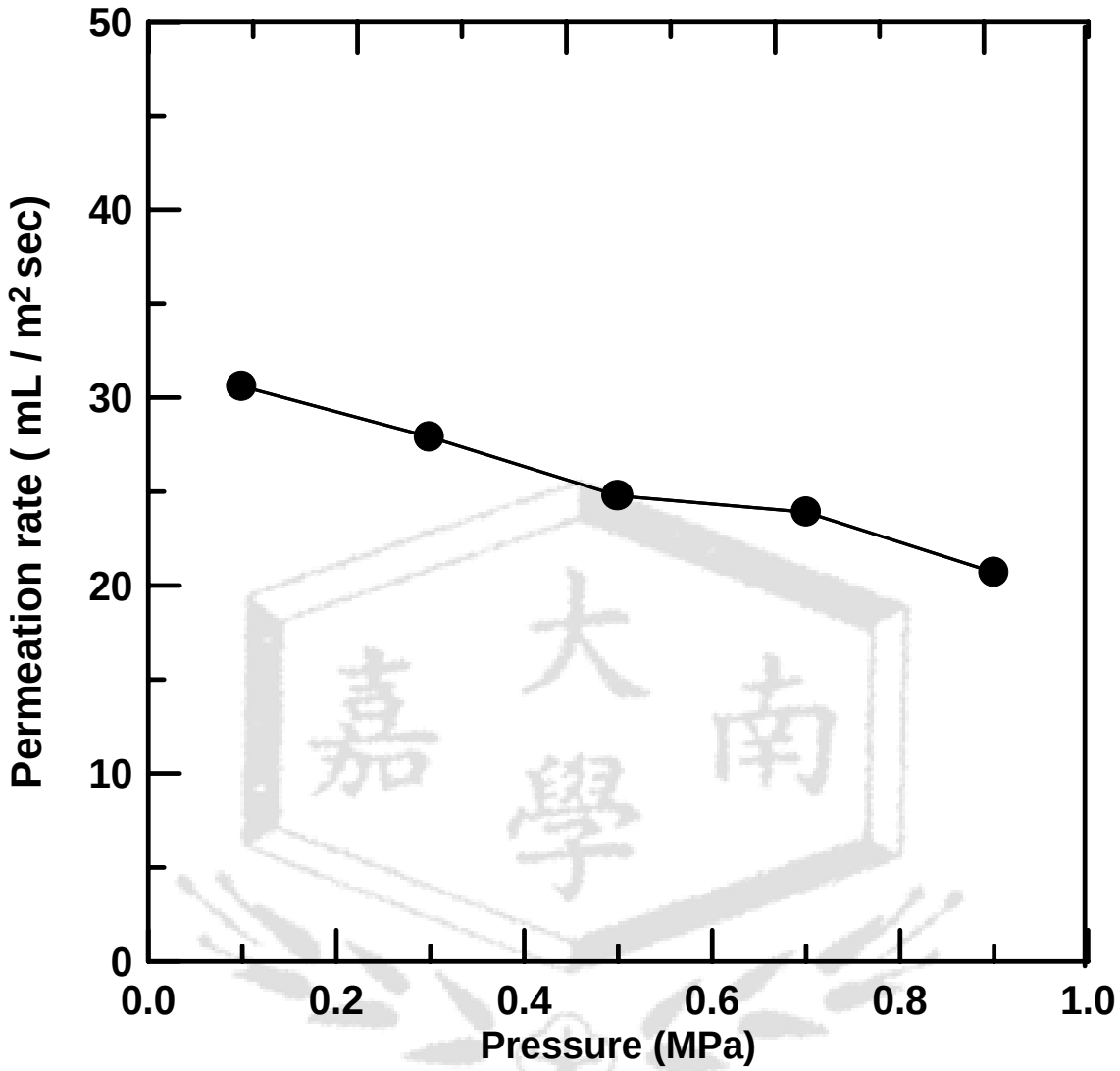
Effect of dye concentration on membrane permeation flux in synthetic wastewater

Figure 5.



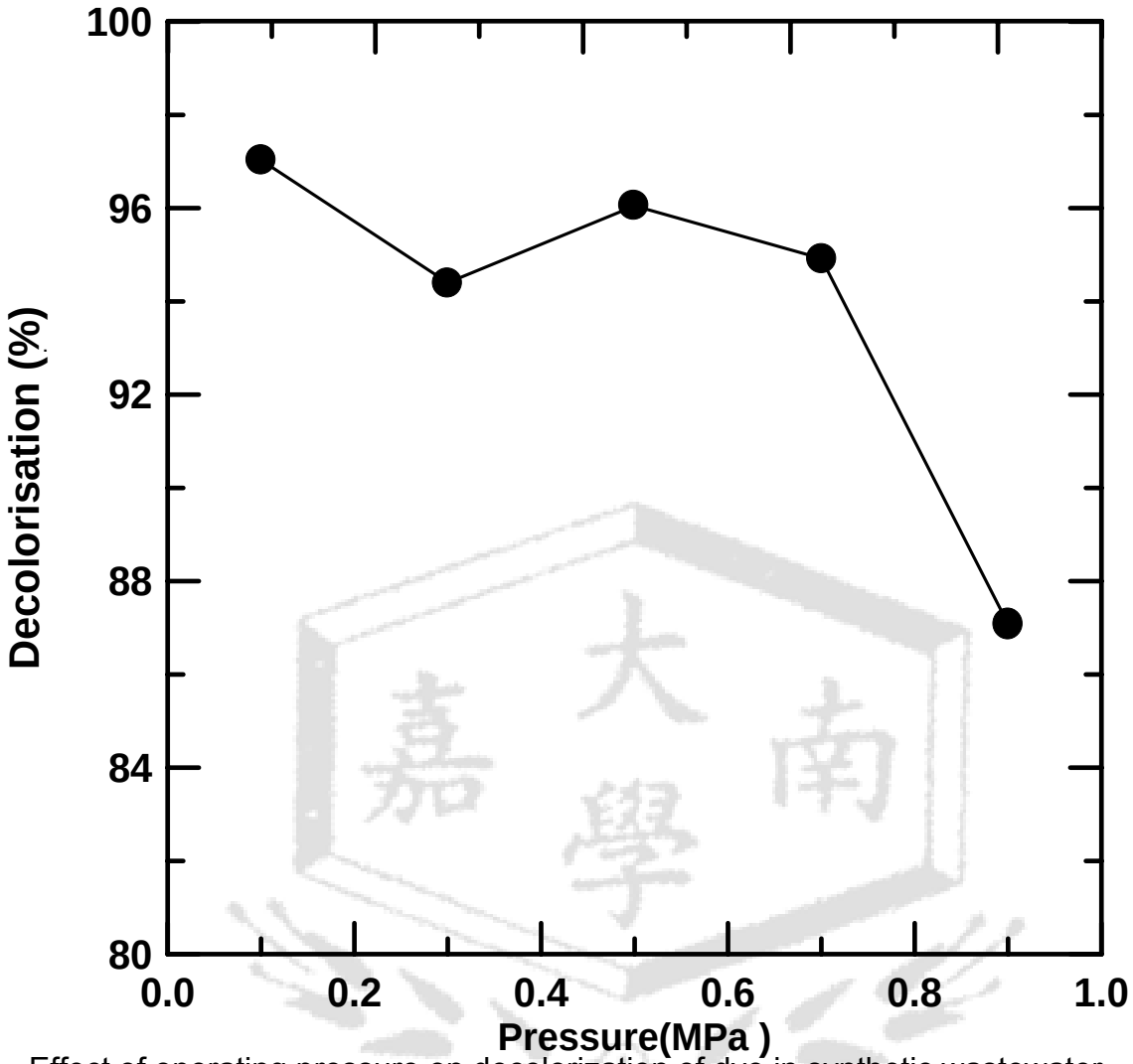
Effect of dye concentration on decolorization of dye in synthetic wastewater

Figure 6.



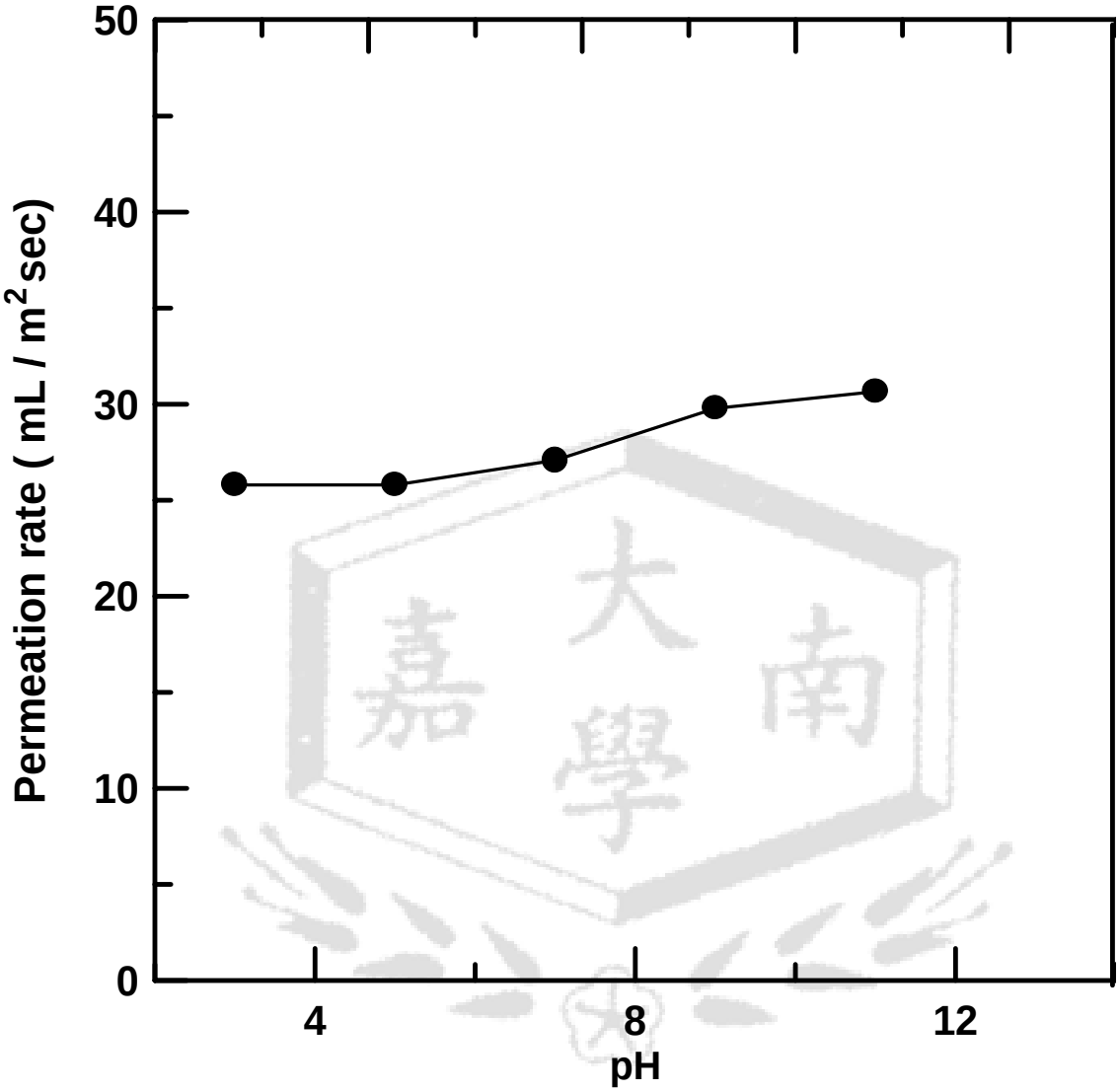
Dependence of membrane permeation flux on operating pressure in synthetic wastewater

Figure 7.



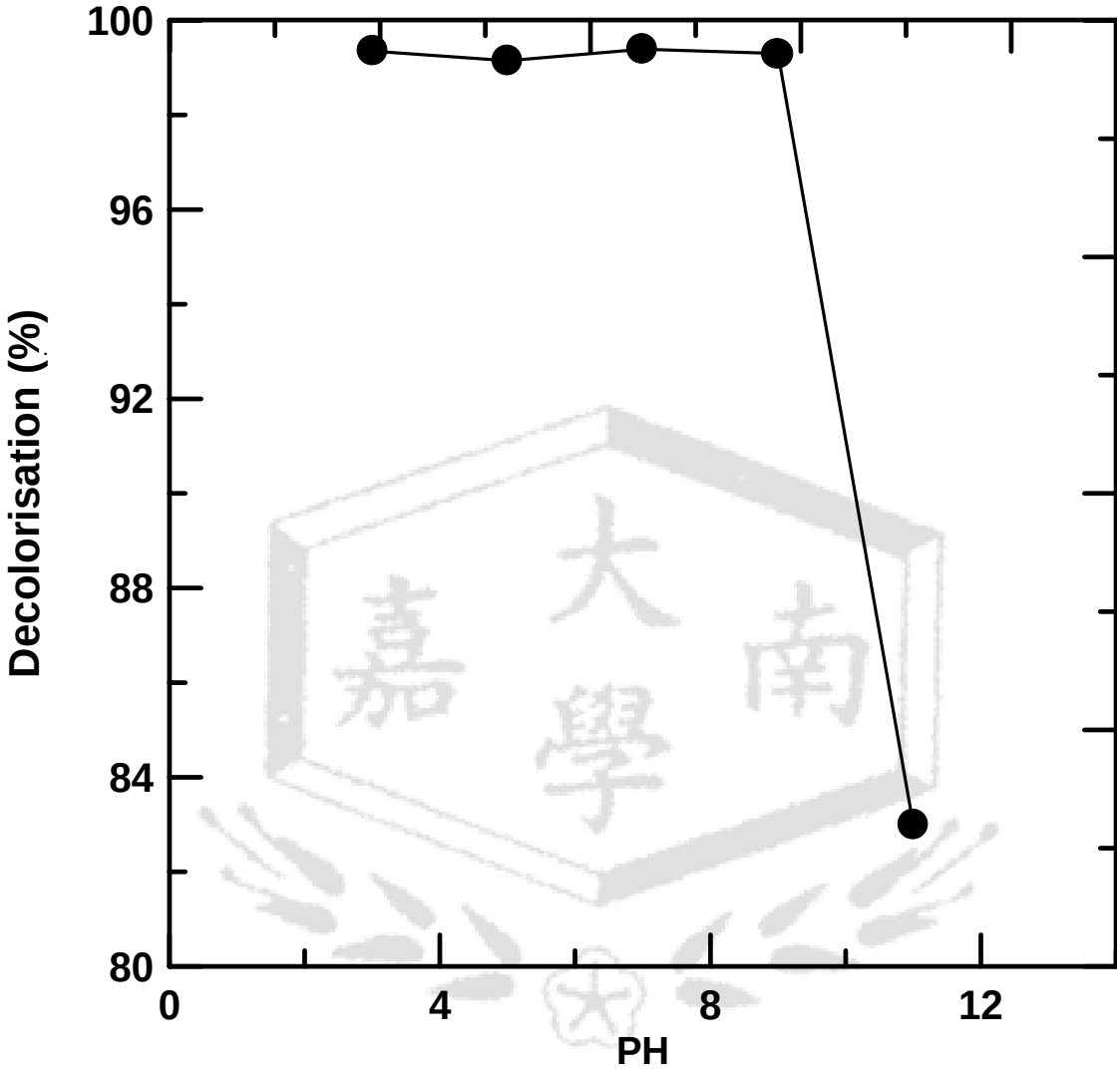
Effect of operating pressure on decolorization of dye in synthetic wastewater

Figure 8.



Effect of pH of feed solution on membrane permeation flux in synthetic wastewater

Figure 9.



Effect of pH of feed solution on decolorization of dye in synthetic wastewater