

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

結合電化學及薄膜微胞法去除含重金屬廢水研究(2/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2211-E-032-002-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：淡江大學水資源及環境工程學系

計畫主持人：李奇旺

計畫參與人員：劉傳崑、鄭成輝、陳一銘、吳佳鴻

報告類型：完整報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 8 月 11 日

中文摘要

本試驗成功的將結合電化學及薄膜微胞法(MEUF)之結合程序運用於去除低濃度銅廢液，其方法為利用MEUF 將自由銅離子累積於結合程序中，再利用電化學法還原銅及界面活性劑，在不斷的吸附(MEUF)及脫附(電化學)，可經濟有效的處理低濃度金屬銅廢液。根據實驗結果發現，去除效率隨SDS 進流濃度、電流密度、pH 值及水力停留時間增加而增加，最佳操作條件為當水力停留時間15 分鐘、SDS 進流濃度5.67mM、pH=6 及電流密度66A/m²時，銅去除效率及電流效率可分別達到90.3%及30.5%以上，若以最佳操作條件操作24 小時，並不會造成薄膜嚴重的阻塞。

添加非離子型界面活性劑 Triton X-100 於其臨界微胞濃度以上時，可以有效降低SDS 的臨界微胞濃度而且SDS 滲出濃度亦可以有效的降低；根據實驗結果發現，去除效率會隨著 Triton X-100 添加量增加而增加，而且不會影響SDS 吸附銅離子的能力，其吸附能力為0.21 mole-Cu/mole-SDS，換句話說，5莫耳SDS 可以吸附1 莫耳的銅離子，但添加Triton X-100 後則會造成薄膜阻塞趨於嚴重。

而在混合金屬競爭研究中發現，競爭現象與電負度及金屬原子半徑有密切關係，就本研究而言去除效率依序為 鉛>銅~鎳>鋅，以金屬濃度、SDS 濃度及Triton X-100 濃度分別為136mg/L、8.5mM 及3.01mM 為例，鉛、銅、鎳及鋅的去除效率分別為63.8%、18.0%、14.0%及5.2%。另外，薄膜阻塞係數Rc可藉由達西定理求得，由原先起始濃度為13.6mg/L 時的0.82 (m⁻¹)上升至136mg/L 時的11.28 (m⁻¹)，造成此現象的原因目前尚未了解，可以於之後再更深入的研究探討。

關鍵字: 結合程序、電化學法、薄膜微胞法、界面活性劑、薄膜阻塞、回收

Abstract

A novel hybrid process combining electrolysis process and micellar enhanced ultrafiltration process(MEUF) for treatment low-concentration-copper wastewater was developed. While MEUF process is employed to retain copper ions inside the reactor, the electrolysis process liberates copper ions from the micellar-copper complexes and continuously reduces copper ions by electroplating them onto the cathode. Thus the proposed hybrid process is operated as a continuous adsorption (MEUF) and regeneration(electrolysis) process. Experimental results show the removal efficiency of copper increases with increasing feed SDS concentration, current density, initial pH value, and hydraulic retention time (HRT). Under the optimum operation condition which has current density of 66A/m², SDS influent concentration of 5.67mM, pH value of 6, and HRT of 15min, the system was able to obtain copper removal and electrolytic current efficiencies of above 90.3% and 30.5%, respectively, and membrane was not significant with transmembrane pressure (TMP) increasing only around 10% after 24-hour operation.

Addition of a nonionic surfactant, polyoxyethylene Octyl phenyl ether (Triton X-100), with concentration higher than its critical micellar concentration (CMC), to a MEUF process can

decrease the CMC value and permeate concentration of sodium dodecyl sulfate (SDS). Results show that the removal efficiency of copper increases with increasing Triton X-100 concentration. The adsorption density (q) of SDS micelles for copper was not affected by Triton X-100 addition with q of around 0.21 mole-Cu per mole-SDS, indicating that each mole copper would need five moles of SDS. However, the membrane fouling was worsening by addition of Triton X-100.

Competitive binding of mixed metals onto SDS micelles was studied, and both atomic electronegative and radius of metals affect their removal efficiencies which are in the order of $Pb > Cu \approx Ni > Zn$. For example, with metals, SDS and Triton X-100 concentration fixed at 136 mg/L of each metals, 8.5mM and 3.01mM, respectively, the metal removal efficiency of Pb, Cu, Ni and Zn are 63.8%, 18.0%, 14.0% and 5.2%, respectively. Membrane fouling is calculation by Darcy's law, and the membrane fouling resistance (R_c) increases from 0.8 to 11.28 (m^{-1}) when metal concentration increasing from 13.6 to 136mg/L. The reason for the increases of membrane fouling with increasing metals concentration is not clear at this point, deserving further investigation in the future.

Key word:

Hybrid process、Electrolysis process、Micellar enhanced ultrafiltration process、Surfactant、Membrane fouling、Recovery

前言

由於工業發展快速工廠林立，為因應各種產品視覺上美觀需求，常在鍍件上鍍上金屬，電鍍業因應而生；電鍍業因其製程所需常會添加金屬或螯合劑，所排放的廢水若沒有妥善的處理，將對環境產生嚴重的衝擊。

目前常見處理金屬廢液的程序有化學沉降法、電化學法、薄膜法、離子交換法、吸附法、和結合界面活性劑與薄膜程序的薄膜微胞程序法(micellar-enhanced ultrafiltration; MEUF)。針對量大且低濃度金屬廢液的處理，薄膜微胞程序被公認為較具有發達潛力的程序之一，MEUF去除效率與界面活性劑種類、濃度、界面活性劑與金屬的比值(S/M 比)及薄膜等操作參數有密切關係。

本研究構想利用電化學與 MEUF 結合為一體，來連續處理金屬/金屬-螯合劑廢水中的金屬及回收界面活性劑，因為 MEUF 可以有效的將金屬截留於系統中，再配合電化學法將金屬-微胞錯合物中的金屬回收，在這不斷的吸附(MEUF)及不斷脫附(電化學法)下，金屬去除效率並不會受到水力停留時間的影響；也因為 MEUF 程序可以提高廢液中的金屬濃度，使得電化學法處理低濃度金屬廢液所導致電流效率偏低的問題可以解決，而且電化學法可以不斷的將金屬-微胞錯合物中的金屬回收，使微胞可吸附金屬的鍵結位置被不斷地釋放出，提供後續進入反應槽中的金屬鍵結，所以可以在較少界面活性劑使用量下，以連續操作的方式處理金屬/金屬-螯合劑廢液。

另外，Tung 等人(Tung et al., 2002)曾經提出非離子型界面活性劑 Triton X-100 會在 SDS 的親水端上產生某種作用，造成 SDS 親水端上的電荷分離，微胞因此變大，但該研究中僅針對固定界面活性劑混合的總濃度，探討不同陰離子/非離子型界面活性劑的濃度比值對去除銅/酚的影響，而且 Tung 所使用的銅濃度高達 2mM，已高出 Huang 等人(Huang et al., 1994)所提

出的 $S/M \geq 5$ 的限制式，因此無法看出添加 Triton X-100 對 MEUF 真正的影響；因此在本實驗亦進行 Triton X-100 對 MEUF 去除銅離子的影響，包含 Triton X-100 添加量對 MEUF 去除銅的效果及此時滲出液中 SDS 的濃度、SDS 對銅離子最大的吸附能力、以及薄膜操作壓力變化等。

實驗材料與方法

連續式實驗：本研究為結合電化學與薄膜微胞處理程序來連續處理低濃度金屬廢液，圖 1 為本研究之實驗設備圖。研究設備包括五組幫浦(分別控制廢水的加入，出流水的輸送、pH 自動控制加藥及反沖洗)、電源供應器(提供電化學程序所需之操作電壓)、自動 pH 值及電導度控制設備、壓力計(連接到電腦紀錄薄膜操作壓力的變化)、inside-out UF 薄膜、光電液位計、自動樣本採樣器及磁石攪拌器等；而薄膜基本特性如下表 1 所示。

批次實驗：

圖 2 則為批次實驗的設備圖，包含氮氣瓶(供給壓力)、壓力閥、UF 模組(於下段會詳加說明)及電子天平，電子天平將數據傳輸之電腦記錄瞬時滲出重量。而薄膜基本特性如下表 2 所示。

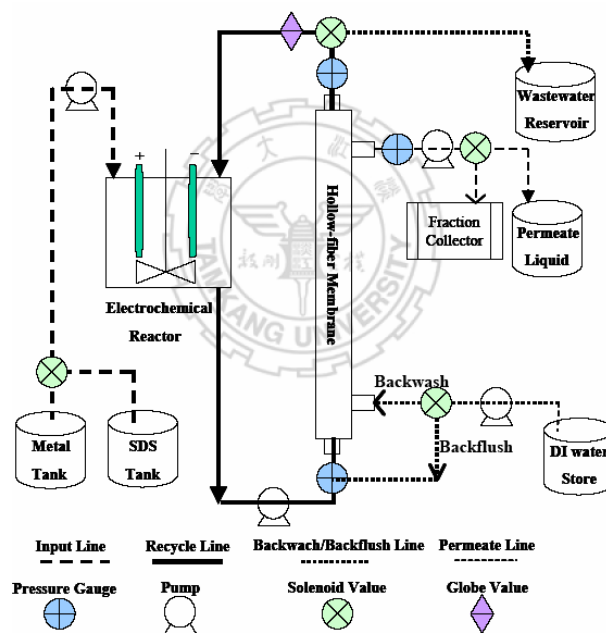


圖 1 結合電化學與薄膜微胞實驗設備圖

表1 本結合程序所使用的薄膜之基本資料

Manufacture	A/G technology, USA.
Material	Polysulfone, PS
Membrane type	UF, Inside-out configuration
MWCO	10 KDa
Effective surface area	0.065m ² (0.7ft ²)
Operation pH	2-13
Maximum pressure	4.48 bars (65 psi) (10~25 oC) 3.45 bars (50 psi) (25~80 oC)



圖 2 批式實驗設備圖

表 2 批式實驗所使用的薄膜之基本資料

Manufacture	YM-10	PM-10
Material	Regenerated Cellulose	Polyethersulfone
Charged	Hydrophobic membrane "Probably" positively charge	Hydrophobic membrane Negatively charged below pH 8
MWCO	10KDa	10KDa
Effective surface area	1.5826*10 ⁻³ (m ²)	1.5826*10 ⁻³ (m ²)
Operation pH	3-13	3-13
Maximum pressure	75psi	75psi

實驗結果與討論

1、不同程序對於銅離子的去除

下圖 3 為銅進料濃度 13.6 mg/L-min、停滯時間 15 分鐘及操作時間 24 小時所得到的結果；UF 薄膜對銅離子去除效率不佳(約只有 5-10%左右)，但由圖中可見 membrane only 之去除效率由原先的約 50%於 3 小時後降低至約 28%，之後即平穩的維持至實驗結束，造成去除效率快速下降的原因可能是，原先在反應槽中 17mM 的 SDS 已隨滲出液滲出或被反沖洗所沖出所致；另外隨後可以平穩維持約 28%的原因可能是，當 pH 值等於 6 時，物種由離子態轉換成 Cu(OH)₂ 或 CuO (Tenorite)而被薄膜阻隔，為了證明此推論是否成立，將 13.6 mg/L 的銅溶液調配成不同的 pH 值，再利用 0.45 μm 的纖維濾紙過濾，發現當 pH 為 5 時幾乎無法將銅去除，但是當 pH 值由 5 調升為 6 時，約有 18%的銅轉變其它物種而被濾紙阻隔去除，此試驗結果與上述單獨利用 UF 去除銅離子效果不佳的情形大致相符合。

如果結合薄膜與電化學處理程序來處理低濃度銅廢液，如下圖 3 中的 Membrane-Electrolysis，且操作之電流密度在 30 A/m² 的條件下，對銅的平均去除效率可上升約至 44.5%；換句話說利用電化學回收銅的效率僅較薄膜程序上升約 16%。因此無論是單獨

利用薄膜、電化學或結合薄膜-電化學處理程序處理低濃度銅廢水，在水力停留時間為 15 分鐘、操作電流密度在 30 A/m^2 以及 $\text{pH}=6$ 的條件下，無法對銅有明顯的處理效果，去除效率分別僅約有 10%、16%及 44.5%。

如果 SDS 進料濃度採用低於其 CMC 值(5.67mM)時，即使原反應槽中存在有濃度極高的 SDS(約 17mM)，對銅的去除效率會隨著 SDS 快速滲流出而下降，當操作時間超過 8 小時後，可能因為 SDS 在薄膜上形成濃度極化現象，造成反沖洗(包含 backwash 及 backflash)無法將濃度極化完全清除，最後進流與滲出的 SDS 濃度達到平衡(其平均濃度分別為 5.67 及 5.41mM)，因此反應槽中 SDS 濃度即可慢慢累積，此程序對銅的去除效率約為 60%。

上述 SDS 添加量(5.67mM)相同的情況下，在反應槽中加設電流密度為 30 A/m^2 的電化學程序(即本實驗之結合程序)，陰陽極分別採用銅及不銹鋼片，銅離子的去除效率可高達 89% 左右，也因為反應槽中 SDS 發揮累積銅離子的功用，使得銅離子在反應槽中的濃度快速增加，相較於單獨利用電化學回收銅離子而言，可以得到較高的去除率及電流效率

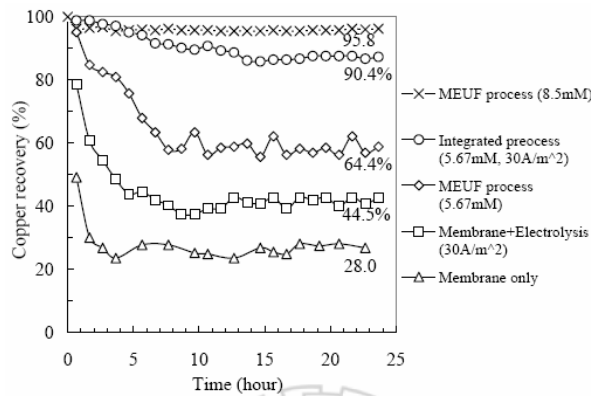


圖 3 比較各種程序對銅離子去除的效果

電流密度的影響

下圖 4 的操作參數為電流密度介於 $20\text{-}100 \text{ A/m}^2$ 之間、銅及 SDS 濃度分別為 0.21 及 5.67mM/min、 pH 固定在 6，操作時間為 24 小時；結果顯示當電流密度 60 A/m^2 時，去除率可以維持至 96%左右，是因為 MEUF 所能累積銅的能力與電化學回收銅的能力之間達到平衡，之後即使電流密度再向上增加至 100 A/m^2 時，對去除率則無太大的增加；但當電流密度 20 A/m^2 時，去除率由開始的 95%，於 7 小時後降低約至 70%，去除效率快速下降的原因推測可能是由二個原因所導致，第一個原因可能是，剛開始於反應槽中 SDS 的濃度較高，導致滲出液中 SDS 濃度偏高，銅離子即隨 SDS 單體滲流出薄膜外，第二個原因可能是，SDS 微胞在其間達到飽和，而電化學還原效率卻低於進流速度，因此無法有效的將 Cu-SDS 上的銅還原，銅即不能被 SDS 所累積而直接隨滲出液滲出，造成去除效率快速的下降。

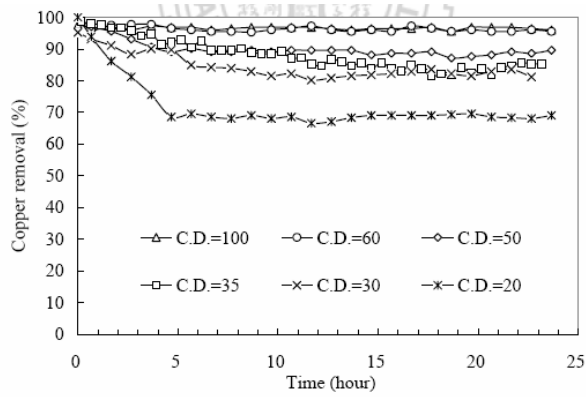


圖 4 銅去除率於不同操作電壓下隨時間的關係圖

下圖 5 則為去除效率與電流效率的實驗中發現結合程序的去除率介於 70-96% 之間，高於電化學-薄膜的去除率(介於 14-24% 之間)，在相同的情況下，結合程序的電流效率介於 9-36% 之間，而電化學-薄膜程序則只有 2-7% 之間，由此可看出無論在什麼情況下，結合程序皆優於電化學-薄膜程序，由這結果可推論 MEUF 的確可以有效的將銅離子濃縮於系統中，進而提高了銅的去除率及電流效率。

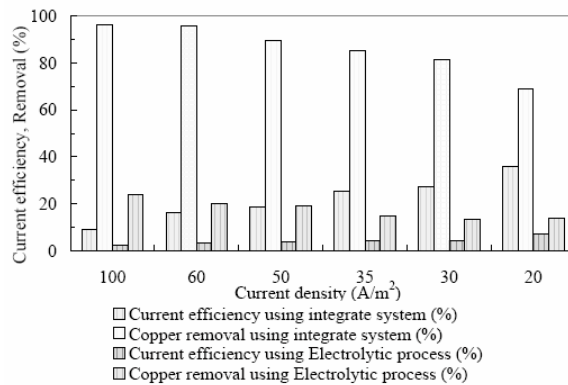


圖 5 比較結合系統與電化學法對於銅去除率及電流效率的關係圖

界面活性劑起始濃度的影響

由圖 6 為界面活性劑起始濃度對結合系統的影響，可看出銅去除率及電流效率皆隨著進流 SDS 的濃度增加而增加，當 SDS 進流濃度高於 5.67mM 時，去除率及電流效率即不再增加，此時銅去除率及電流效率分別可以平穩的維持約 90 及 20%，證明了雖然 SDS 進料濃度不足，只要操作時間增加，即可在薄膜表面形成濃度極化層，SDS 在反應槽中可以快速的累積，當到達 CMC 值後就可以有效的吸附銅離子，再配合電化學的不斷還原，在這不斷的吸附及脫附作用下，使本結合程序可以連續地處理低濃度金屬廢液，由圖中可看出，最經濟操作條件是當 SDS 進流濃度為 5.67mM 時。

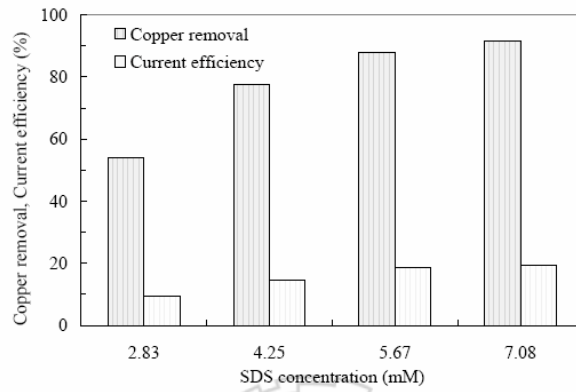


圖 6 界面活性劑起始濃度對結合系統的影響

pH 值的影響

下圖 7 為 pH 值對結合系統的影響，發現去除率及電流效率隨著 pH 增加而增加，當 pH 從 4 降低至 3 時，銅去除率急速的從 78% 下降至 36%，推測是 pH 降低時，氫離子與銅離子相互競爭 SDS 吸附位置所致，這可以由 Sabate 等人(Sabate et al., 2002)的研究中提及到吸附量 q 會與 SDS 最大吸附量 q_{max} 成正比，且與 SDS 之 Pka 及當時溶液中之 pH 值成反比，另外當 pH=3 時，氫離子濃度急速上升，參與反應的電子容易與氫離子產生副反應(即產生氫氣)，因此在 pH=3 值時，電流效率會由平均的 28% 下降至 12.2%。

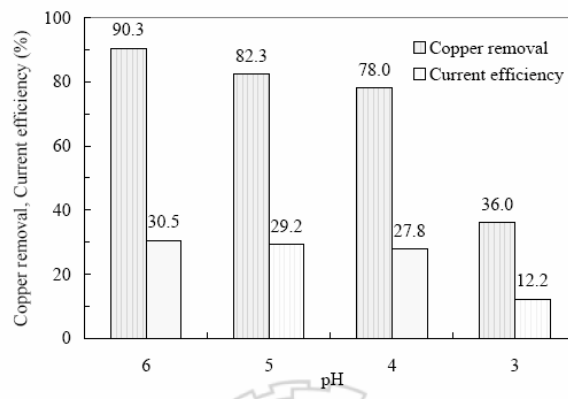


圖 7 pH 值對銅去除的影響

水力停留時間的影響

下圖 8 為水力停留時間對結合系統的影響，可看出銅去除率除了 HRT=10 分鐘時的 70% 外，其它皆高於 90% 以上，這是因為銅與 SDS 在固定比例下，增加薄膜通量所導致電化學回收銅的速度不夠快的關係所致。

另外從圖 9 中發現，平均電流效率除了 HRT=10 分鐘時的 12.1% 外，其它皆可穩定維持至 19~20% 之間，這種現象可以解釋為當陰極回收銅離子時，需提供一能量先將銅與 SDS 之間

的吸附鍵結破壞後，銅離子還需再經由擴散作用穿過 Electrical double layer 中的 Diffuse layer，方可進入陰極的 Compact layer 而在陰極被還原(Juang and Wang, 2000a; Benjamin, 2002)，正因為當 HRT=10 分鐘時，流通量增加至 13.85L/m²-hr，導致銅離子來不及擴散進入 Compact layer，即隨滲出液流出薄膜外，所以去除率及電流效率偏低。下圖 10 是在實驗操作過程中所記錄的薄膜瞬時壓力變化圖(每五分鐘記錄一點，每十點取一平均值)，由圖中發現薄膜阻塞情形隨著操作時間的增加而上升，當 HRT 為 15、20 及 30 分鐘時，薄膜穿透壓力在 23 小時後分別僅上升 30、20 及 10%左右，但當 HRT=10 分鐘時，薄膜穿透壓力在操作四小時後即快速的上升至 70%左右，這現象印證了上述所推測的結果，也與 Bourgeois 等學者提出薄膜因濾餅阻塞造成 TMP 增加相符合(Bourgeois et al., 2001)。

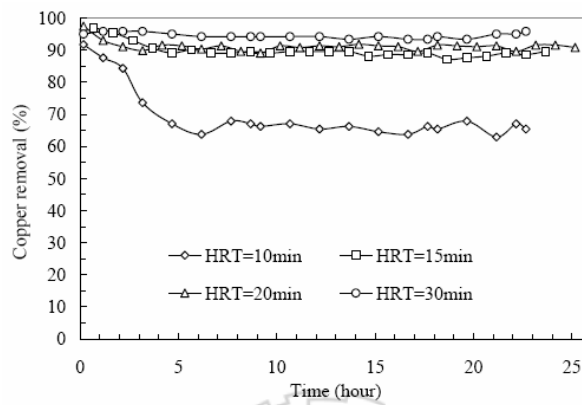


圖 8 水力停留時間對銅去除率的影響

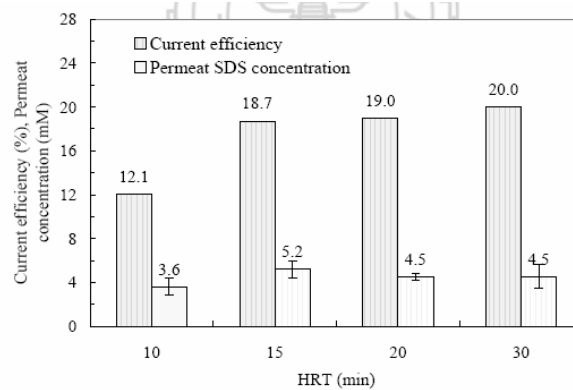


圖 9 水力停留時間對電流效率及 SDS 滲出的影響

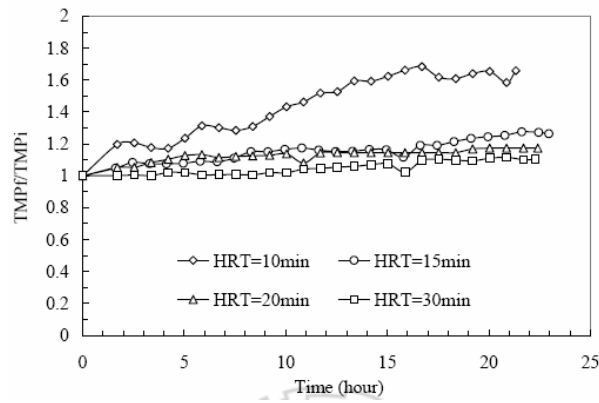


圖 10 水力停留時間對薄膜穿透壓力的影響

螯合劑種類及濃度的影響：

單獨使用 UF 薄膜去除銅離子成效不彰，即使溶液中含有螯合劑亦是如此(如下圖 11)，去除效果約只有 5~10%；單獨利用電化學法來處理金屬-螯合劑廢液時亦僅只有 10% 的去除率。而本結合程序處理銅-螯合劑廢液時，發現本結合程序雖然無法將銅-螯合劑完全去除，去除率與 MEUF 程序相差不多，但可以有效節省 SDS 使用量；比較特別的是處理 Cu-Citrate 時，效果有明顯的提升至 71.5% 左右，推測可能是 Cu-Citrate 的鍵結能力較弱，可以被電化學予以破壞進而回收率提升，至於 NTA 及 EDTA 則無明顯的改變。

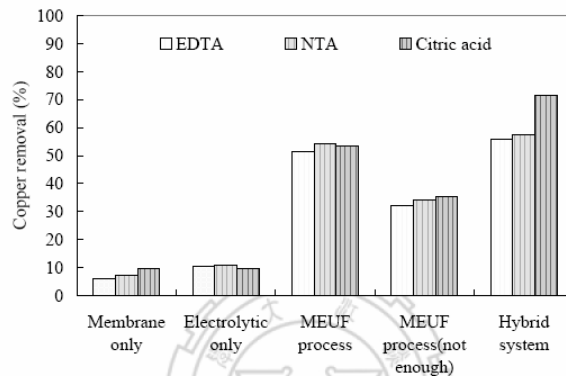


圖 11 比較各種程序對銅-螯合劑去除的效果

圖 12、圖 13 是利用本結合程序探討不同電流密度及不同停留時間下對銅-螯合劑去除的影響。上述結果發現，利用本結合程序去除金屬-螯合劑順序為 Citrate > NTA > EDTA，此現象恰好與 Cu-螯合劑的結合常數有關，換句話說當金屬-螯合劑結合常數越大則越難處理 (EDTA > NTA > Citrate)，因此無論是土壤復育或無電電鍍廢水若要採用本結合程序處理金屬-螯合劑廢液，則建議使用 Citrate 來代替 EDTA，將可以提高處理效果。

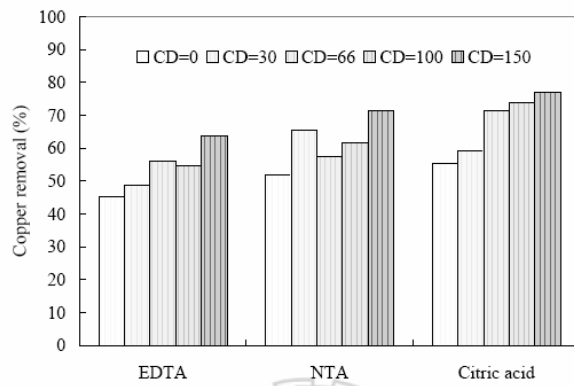


圖 12 電流密度對處理含銅-螯合劑廢水的關係(HRT=15 分鐘)

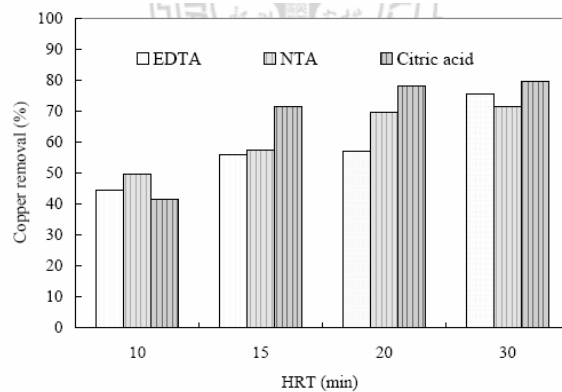


圖 13 水力停留時間對處理含銅-螯合劑廢水的關係

圖 14 及 15 則為監測處理螯合劑所得到的薄膜穿透壓力圖，圖中可明顯看出操作電壓大小並不會造成薄膜穿透壓力嚴重的上升(TMPf/TMPi 範圍介於 1~1.2 間)，而主要影響薄膜穿透壓力的為水力停留時間(HRT)，當 HRT 介於 15~20 分鐘時，薄膜穿透壓力大約維持在 1~1.3 間，但當 HRT 為 10 分鐘時，薄膜穿透壓力則會上升至 1.5~2 間。因此對於處理金屬-螯合劑廢液需慎選操作電流密度及水力停留時間，方可在薄膜不嚴重阻塞情況下獲得最大功效。

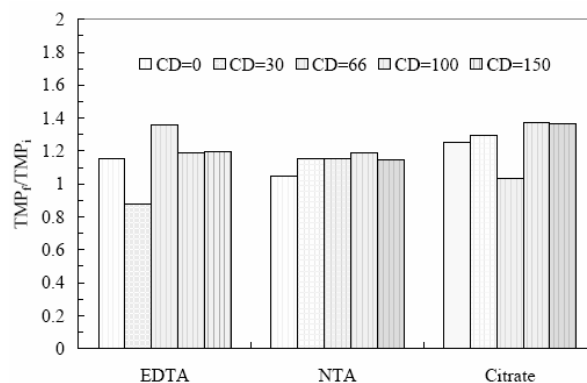


圖 14 薄膜穿透壓力與電流密度的關係圖，(12 小時的瞬時變化圖)

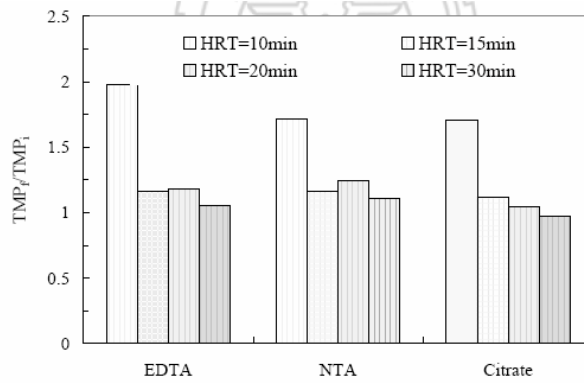


圖 15 薄膜穿透壓力與水力停留時間的關係圖(15 小時的瞬時變化)

混合界面活性劑的影響

(a)：以批式實驗探討Triton X-100 對銅去除效率及薄膜阻塞的影響：

此試驗為批次實驗，圖 16 為添加不同濃度的 Triton X-100 於 SDS-MEUF 系統中對銅離子去除的影響，從圖中可發現在 MEUF 系統中添加固定量的 SDS 時，銅去除效率則會與 Triton X-100 的增加量成正比，以 SDS 添加量為 5.67mM 為例，Triton X-100 添加量由 0 增加至 3.01mM 時，銅去除率可以由原先的 63.4% 上升至 94.5%，造成去除效率上升的原因，可以藉由下圖 17 中的 SDS 滲出液濃度得知，當 Triton X-100 添加量等於或小於 CMC 值時(CMC 值範圍介於 0.23-0.43 之間(Doong et al., 1998; Mulligan and Eftekhari, 2003))，對增大 SDS 尺寸幫助有限，因此滲出液中 SDS 的濃度與單獨 SDS 存在時並不會相差很多，但 Triton X-100 添加量超過其 CMC 值時，則滲出液中 SDS 的濃度則明顯快速的下降，換言之滯留在薄膜系統中 SDS 的濃度得以大幅提高，因此去除效率增加。

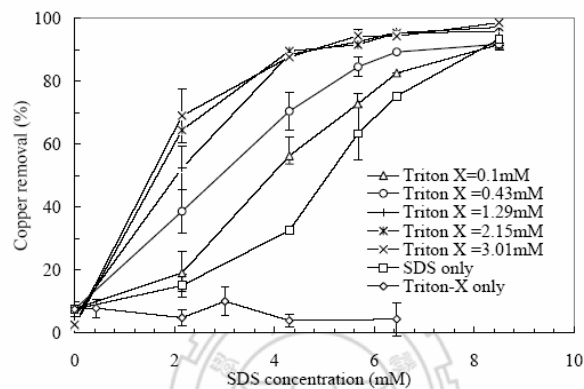


圖 16 添加不同濃度的 Triton X-100 於 SDS-MEUF 系統中對銅離子去除的影響

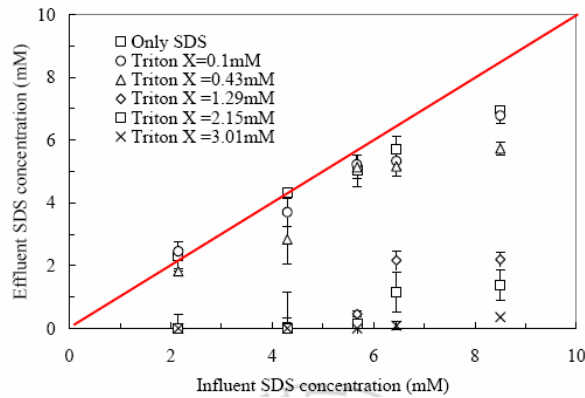


圖 17 SDS 起始濃度與滲出液濃度的關係圖

下圖 18 為 SDS 吸附能力與滲出液中銅離子的關係圖，吸附能力 q (mole-Cu per mole-SDS) 定義成下式：

$$q = \frac{Cu_{ret}}{SDS_{ret}}$$

其中 Cu_{ret} 及 SDS_{ret} 分別為 Cu 及 SDS 於濃縮液中的濃度，再利用 Langmuir isotherm model 模擬未添加 Triton X-100 時的吸附曲線，發現無論是否有添加 Triton X-100 都不會造成 SDS 微胞吸附能力下降的現象，而且得知 1 莫耳的銅離子需要 5 莫耳 SDS 來吸附，這也與 Huang 等人(Huang et al., 1994)提出 $S/M \geq 5$ 時去除效果佳的現象不謬而合，Langmuir isotherm model 定義如下：

$$q = \frac{K_{ads} Cu_{per}}{1 + K_{ads} Cu_{per}} \times q_{max}$$

其中 K_{ads} 、 Cu_{per} 及 q_{max} 分別為未添加 Triton X-100 時的 SDS 微胞對銅的吸附力(11.26 mM^{-1} ，為一常數)、及滲出液中銅濃度(mM)及單位 SDS 最大吸附量($0.21 \text{ mole-Cu per mole-SDS}$)。

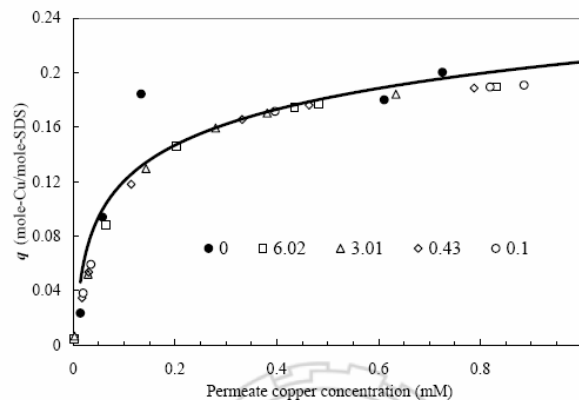


圖 18 SDS 吸附能力與滲出液中銅離子的關係圖，空心者為實際換算值，實線則為利用 Langmuir isotherm model 所模擬出

薄膜阻塞可藉由 Darcy's Law 求出(Braghetta et al., 1998; Yuan and Zydney, 2000; 陳宜秀, 民國 91 年)，Darcy's Law 定義如下：

$$J = \frac{dV}{Adt} = \frac{\Delta P}{\mu(\sum R)} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)}$$

下圖 19 為在此試驗中監測薄膜阻塞變化的情形，發現當 Triton X-100 添加量低於其 CMC 值時，薄膜阻塞並不嚴重，但高於 CMC 值時 R_c 則快速的上升，當 Triton X-100 添加量為 6.02mM 時，壓力甚至高於原先無添加 Triton X-100 或低於其 CMC 值時的 4 倍以上，此現象一部分可能是由 Triton X-100 本身黏度所造成(Triton X-100 的黏度於 25°C 時為 240 cp，而蒸溜水則為 0.8937 cp)，圖 20 即為經由黏度校正後之薄膜阻塞變化圖，與圖 19 比較後發現黏度確為影響薄膜假性阻塞原因之一，另一部分則由形成濃度極化現象所致。另外比較特別的是 R_c 亦會隨著金屬負荷的增加而上升，造成此現象的原因必需進一步深入探討。

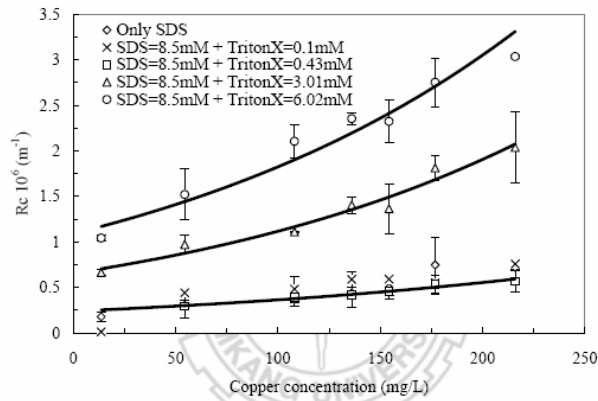


圖 19 薄膜阻塞變化隨起始金屬濃度的關係圖

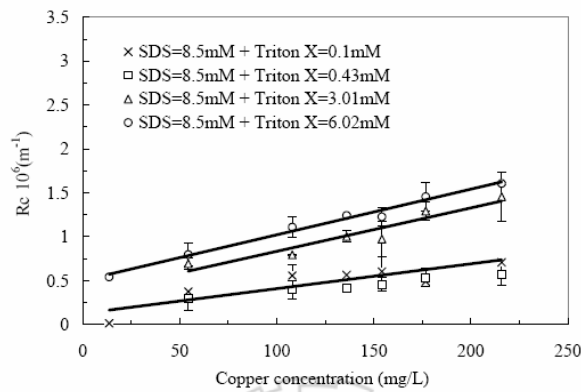


圖 20 校正黏度變化後之薄膜阻塞變化圖

(b) 以結合程序探討 Triton X-100 對銅去除效率及薄膜阻塞的影響：

圖 21 為添加不同濃度之 Triton X-100 於結合程序中去銅金屬廢液，圖中發現添加 Triton X-100 後對銅去除效率確實有比未添加 Triton X-100 時有增加，但增加的幅度相當有限，而且當 SDS 進流量大於 4.3mM 時，對金屬去除效率已無明顯上升的情形；由下圖 22 的 SDS 滲出液濃度變化中發現，在結合程序中添加 Triton X-100，即使添加至 3.01mM 亦無法有效的 SDS 截留至 UF 薄膜中，而且薄膜穿透壓力並無因添加 Triton X-100 而快速的上升(如下圖 23)，此結果與前所敘述的批次式反應有極大的差異性，這推測可能是由於以下各種原因所

致：

(1) 薄膜材質之影響：雖然同為10KDa 的UF 薄膜，但批次性試驗採用YM-10帶正電性的UF 膜 (Laine et al., 1989)，而連續性試驗採用PS 帶負電荷性材質的UF 膜，是否因為帶電性不同而影響銅去除及SDS 截留效率，所以可以藉由改用PM-10 帶負電性的UF 膜來完成批次式試驗而得證；(2) 反沖洗之影響：批次式試驗僅VCF 到達1.5 時即停止，而連續式試驗則是連續操作24 小時，其間每一小時需bachwash及backflush 各15 秒，是否因為bachwash 及backflush 造成混合界面活性劑的流失而導致去除效率不如預期，這可以利用不反沖洗之連續式試驗得證。

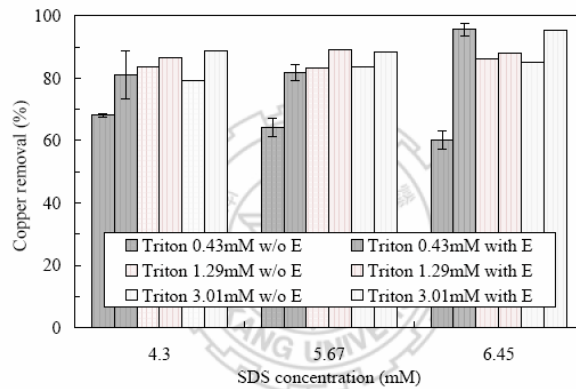


圖21 添加不同濃度之Triton X-100 於結合程序中去除銅金屬廢液

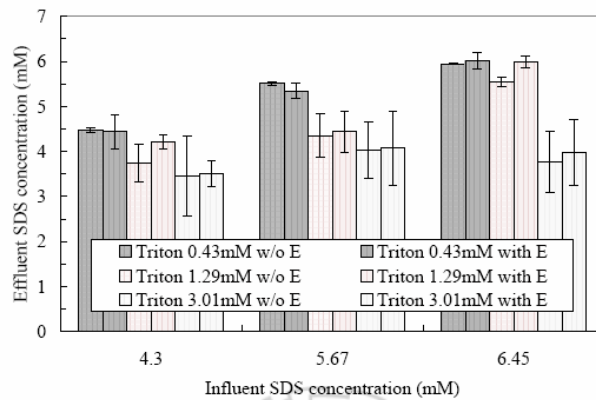


圖22 添加不同濃度之Triton X-100 於結合程序中去除銅金屬廢液之起始濃度與滲流濃度關係圖

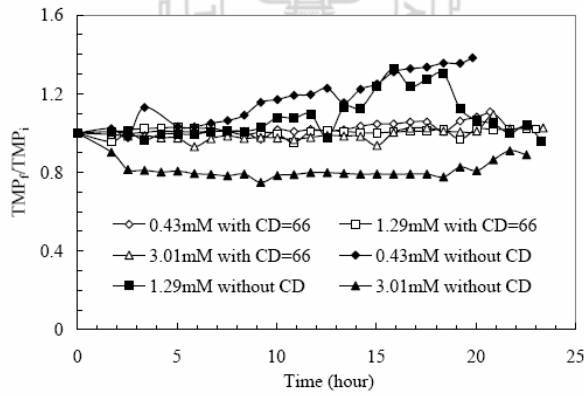


圖23 添加Triton X-100 對結合程序之薄膜穿透壓力的影響

(C)比較不同材質薄膜對添加Triton X-100 後之銅去除效率:

下表3為比較利用不同薄膜PM-10及YM-10於同條件下對銅去除效率，其差異性僅為二者間的帶電性不同，但表中發現PM-10及YM-10對銅去除效率幾乎是相同的，因此推測並不是電帶性不同而導致結合程序與批次實驗之差異。

表3 於固定Triton X-100 及SDS 濃度下，比較不同材質之薄膜對銅之去除效率

Membrane	SDS conc.	Triton X-100 = 0mM				Triton X-100 = 0.43mM			
		0mM	2.15mM	4.3mM	8.5mM	0mM	2.15mM	5.67mM	8.5mM
YM-10		7.58	15.12	32.65	93.4	8.33	38.3	91.37	97.1
PM-10		3.09	30.52	59.6	96.96	5.58	38.7	84.61	91.89
Membrane	SDS conc.	Triton X-100 = 1.29mM				Triton X-100 = 3.01mM			
		0mM	2.15mM	5.67mM	8.5mM	0mM	2.15mM	5.67mM	8.5mM
YM-10		5.3	52.45	92.6	95.62	2.69	69.06	94.69	98.65
PM-10		7.27	46.55	90.19	98.44	15.56	63.11	93.89	96.72

圖24則為未連續添加SDS 的情況下，銅去除效率及滲出濃度隨時間的變化圖，在上述有提及是否因反沖洗而造成的差異，結果發現無論是否有添加Triton X-100 皆隨操作時間增加而SDS 快速滲出，導致銅去除效率亦隨操作時間增加而快速下降，二者下降趨勢且幾乎無差異性，因此也不是反沖洗造成的原因。造成批式和結合程序不同的原因需要再深入的探討，但現在推測可能是二者薄膜上有機物之孔徑大小些微差異性所造成。

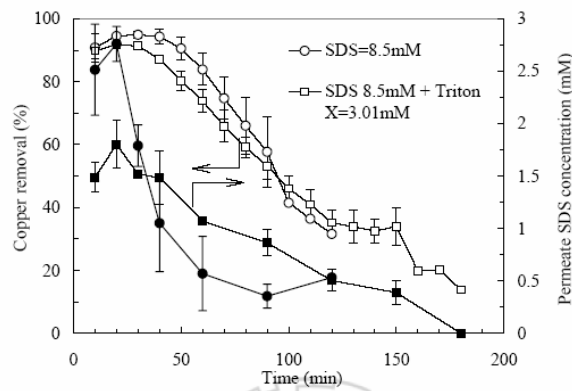


圖24 未連續添加SDS 下銅去除效率及滲出濃度隨時間變化圖

結合程序去除混合金屬廢液：

實驗開始前亦先做一批次式試驗，作為之後結合程序操作上的依據，操作參數與之前相同；下圖25為批次實驗之混合金屬對Tirton-SDS-MEUF 去除效率、薄膜阻塞及金屬負荷的關係圖，圖中明顯的看出在低金屬負荷下(各為13.6mg/L 時)，SDS 微胞上的吸附位置足夠讓金屬吸附，所以各個金屬去除率效率不會受到金屬間相互競爭的影響而降低；相反地，在高金屬負荷下(各為136mg/L)，SDS微胞吸附位置已不足讓金屬吸附，所以競爭反應明顯，就以SDS 對各別金屬吸附能力而言，其大小依序為 $Pb^{2+} \gg Cu^{2+} = Ni^{2+} > Zn^{2+}$ 此競爭現象可由電負度 (Electronegativity)來解釋之(如下表4)。

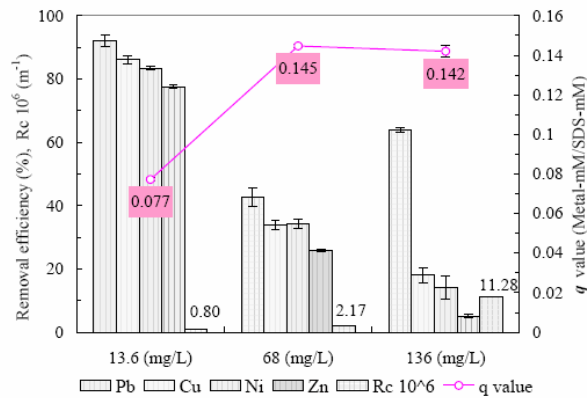


圖25 批次實驗之混合金屬對Tirton-SDS-MEUF 去除效率、薄膜阻塞及金屬負荷的關係圖

表4 金屬元素電負度及原子半徑表

Element	Pb	Ni	Cu	Fe	Zn	Mn	Mg	Na
Pauling electronegativities	2.33	1.91	1.90	1.83	1.65	1.55	1.31	0.93
Covalent radius (pm or 10 ⁻¹² m)	147	115	117	117	125	117	136	154

(Miessler and Tarr, 1990)

下圖26則為結合程序所得的結果，恰與批次的結果相同，皆為 $Pb^{2+} \gg Cu^{2+} > Zn^{2+}$ ，所以大膽推測造成結合程序之金屬去除效率不同的主因可能為MEUF對金屬吸附能力不同所導致，換句話說越能被SDS 吸附而截留於反應槽中的金屬，則越有機會被電化學還原而去除。

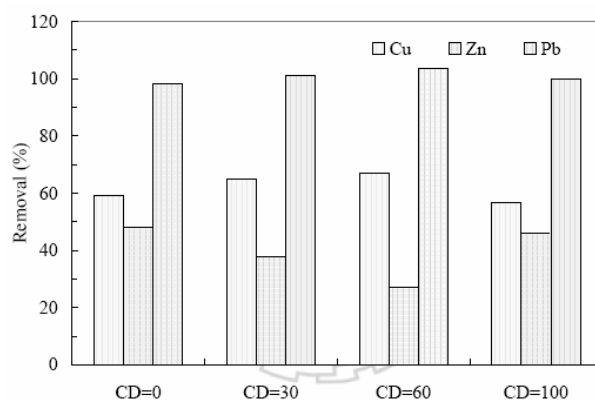


圖 26 結合程序對混合金屬處理之結果

結論

1：本結合程序相較於 Only-Electrolysis、Only-UF 及 Electrolysis-UF 等處理程序可獲得較佳的處理效果，而且電流效率遠高其它程序；雖然本結合程序較 Only-MEUF 效果差一些，但本結合程序 SDS 的所使用量卻可較 Only-MEUF 程序節省約 1/3。

2：電流密度直接影響銅離子去除效率，當操作電流密度高時，能確保 SDS 微胞是處於未吸附態，以增加銅離子在反應槽中的累積能力，但是操作電流密度太高，可能會將 SDS 氧化破壞，因此操作電流密度需加以控制；就本結合程序而言，當操作電流密度為 60A/m² 時，平均去除效率可維持約 96%，而且電流效率可達 15% 左右。

3：深受 pH 值影響，因此當 pH 從 6 降低至 3 時，本結合程序的去除效率從 90.3% 降低至 36%，而電流效率亦從 30.5% 降低至 12.2% 左右。

4：水力停留時間會影響結合程序的效率；當水力停留時間從 30 分鐘降低至 10 分鐘時，銅去除效率從 96% 下降至約 70%，電流效率亦從 20% 下降至 12.1%。當水力停留時間為 15 分鐘時，於操作 24 小時後，平均銅去除效率可維持約 90%，而且薄膜穿透壓力僅上升約 30%。

5：本結合程序之處理效率深受螯合的劑種類及濃度影響；以螯合劑與銅的比值等於 0.5 時為例，銅處理效率隨著螯合劑的熱力學穩定常數越大而下降；就以本結合程序而言，當操作電流密度及水力停留時間分別於 66 A/m² 及 15 分鐘時，Cu-EDTA、Cu-NTA 及 Cu-Citrate 的去除效率分別為 55.95%、57.4% 及 71.5%。

5：由批式實驗結果得知，當在 8.5mM 的 SDS 中添加 3.01mM 的 Triton X-100 時，SDS 的滲出濃度可由原先的 6.9mM 下降至 0.36mM；而且添加 Triton X-100 並不會造成單位 SDS 吸附銅離子的下降。在 pH=5 時發現 1mM 的 SDS 可以吸附 0.21mM 的銅離子。添加 Triton X-100 量越多會造成薄膜阻塞越趨嚴重，所以需要兼顧處理效率及阻塞較小下，取得適當 Triton X-100 的添加量。

6：對於處理混合金屬廢液時，結合程序的處理效率深受金屬相互競爭 SDS 吸附位置的影響，而 SDS 吸附金屬的能力與金屬的電負度有密切關；就本結合程序而言，鉛因電負度較大，因此較容易被 SDS 吸附而滯留在反應槽中，增加了被電化學還原的機會，但也因為鉛的原子半徑較大而間接影響其它金屬被 SDS 吸附的機率。

計畫成果自評

本研究計畫成果豐碩，共完成一本博士論文、四篇 SCI 期刊論文及於國內研討會發表一篇、國外研討會發表兩篇論文。詳列於下：

博士論文

結合電化學及薄膜微胞處理程序(MEUF)處理金屬及金屬-螯合劑廢液之研究
淡江大學/水資源及環境工程學系博士班/93/博士/093TKU05087005 研究生：劉傳崑

SCI 期刊論文

Li, Chi-Wang*, Chuan-Kun Liu and Wei-Shuen Yen (2006) “Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using mixed surfactants for removing Cu(II) ions ” *Chemosphere* Vol. 63, no.2, pp 353-358 (SCI)

Chuan-Kun Liu and **Chi-Wang Li*** (2005) “Combining electrolysis and micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) processes for metal removal” *Separation and Purification Technology* Vol. 43, no.1, p.25-31 (SCI)

Chuan-Kun Liu, **Chi-Wang Li***, Ching-Yu Lin (2004) “Micellar enhanced ultrafiltration process (MEUF) for removing copper from wastewater containing ligands” *Chemosphere* Vol. 57, no.7, p.629-634 (SCI)

Chuan-Kun Liu and **Chi-Wang Li*** (2004) “Simultaneous recovery of copper and surfactant by electrolytic process from synthetic solution prepared to simulate concentrate waste stream of micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) process” *Desalination* Vol. 169, no.2, p.185-192 (SCI)

國內研討會

劉傳崑、李奇旺 “利用電鍍法從薄膜微胞廢液中回收銅和界面活性劑” 第二十七屆廢水處理技術研討會

國外研討會

Li, Chi-Wang and Chuan-Kun Liu “Combining electrolytic process and micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) for metal removal” presented in IWA-ASPIRE Regional Conference and Exhibition in Singapore 2005

Li, Chi-Wang and Chuan-Kun Liu “Micellar-Enhanced Ultrafiltration (MEUF) for Removing Metals and Organic Contaminants Using Mixed Surfactants” presented in WEFTEC 2005, Washington DC.

參考文獻

- Benjamin, M.m. 2002. Water Chemistry. Published by McGraw-Hill.
- Bourgeois, K.N.,Darby, J.L.,Tchobanoglous, G. 2001. Ultrafiltration of Wsatewater :
Effect of Particles, Mode of Operation, and Backwash Effectiveness. Water
Research 35(1), 77-90.
- Braghetta, A.,DiGiano, F.A.,Ball, W.P. 1998. NOM Accumulation at NF Membrane
Surface: Impact of Chemistry and Shear. Journal of Environmental Engineering
124(11), 1087-1098.
- Doong, R.-a.,Wu, Y.-W.,Lei, W.-g. 1998. Surfactant enhanced remediation of
cadmium contaminated soils. Water Science Huang, Y.-C.,Batchelor, B.,Koseoglu, S.S. 1994.
Crossflow Surfactant-Based
Ultrafiltration of Heavy Metals from Waste Streams. Separation Science and
Technology 29(15), 1979-1998.
- Juang, R.-S.,Wang, S.-W. 2000a. Electrolytic Recovery of Binary Metals and EDTA
form Strong Complexed Solutions. Water Research 34(12), 3179-3185.
- Laine, J.-M.,Hagstrom, J.P.,Clark, M.M.,Mallevalle, J. 1989. Effects of Ultrafiltration Membrane
Composition. American Water Works Association. Journal 43, 61-67.
- Miessler, G.L.,Tarr, D.A. 1990. Inorganic Chemistry. Prentice Hall, Englewood Cliffs,
New Jersey 07632.
- Mulligan, C.N.,Eftekhari, F. 2003. Remediation with surfactant foam of
PCP-contaminated soil. Engineering Geology 70(3-4), 269-279.
- Sabate, J.,Pujola, M.,Llorens, J. 2002. Two-phases model for calcium removal from
aqueous solution by polymer enhanced ultrafiltration. Journal of Membrane
Science 204(1-2), 139-152.
- Tung, C.-C.,Yang, Y.-M.,Chang, C.-H.,Maa, J.-R. 2002. Removal of copper ions and
dissolved phenol from water using micellar-enhanced ultrafltration with mixed
surfactants. Waste Management 22, 695-701
and Technology 37(8), 65-71.
- Yuan, W.,Zydney, A.L. 2000. Humic Acid Fouling during Ultrafiltration.
Environmental Science & Technology 34(23), 5043-5050.
- 陳宜秀. 民國91 年. 天然有機物對於UF 薄膜阻堙機制之探討. 碩士論文.