

國立臺灣大學工學院化學工程學研究所

碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

具分散反萃取相支撐式液膜穩定性之評估

Evaluation of the Stability of
Supported Liquid Membrane with Strip Dispersion



劉芳宇

Liu, Fang-Yu

指導教授：王大銘 博士

Advisor: Wang, Da-Ming, Ph.D.

中華民國 97 年 7 月

July, 2008



致謝

回顧兩年的碩士生涯，要感激的人實在太多了。回想當初因為憧憬王大銘老師開明的作風及實驗室和樂融融的風氣，而進入了膜分離實驗室。而在碩士研究的生涯中，王大銘老師總是讓學生有獨立思考的空間，讓我們在研究上能盡情的發展；並且與老師討論研究結果時，老師總能提出獨到的見解，並以輔助的方式幫助學生思考，不僅導正了學生在研究上的缺失，更讓我們學習到了解決問題的方式。而老師在研究及課業以外的部分，也非常盡心盡力的幫助學生，有任何難題只要與老師商量，老師也都會提出中肯的建議，使學生獲益良多，這兩年能在老師的旗下做研究，真是深感幸運。

感謝中原薄膜技術研發中心的賴君義教授與劉英麟教授，在學生的研究過程中不斷地給予指導，使學生的研究更為順利且更具實用價值；並針對學生的口試及論文提供寶貴的意見，使論文更為完備，學生在此致上最高的謝意。劉英麟教授更在研究過程中，多次幫助進行薄膜的改質，使學生的研究範圍增廣且更為完整，學生深表感謝之意。

實驗室的成員除了在研究上給予我極大的幫助外，大家也都非常開朗好相處。永旭學長總是不厭其煩的幫我解決電腦硬體及軟體上的問題；酉申學長無論在課業或是研究上，總是盡心盡力的幫助我；榮贊學長辛苦地幫我拍了許多 SEM 照片，以及總是帶給實驗室歡樂；佳玲學姐在日常生活上的細心照料；昭諭學長在最後的重要關頭，專程外出幫我拍了許多的 SEM 照片，使論文得以如期完成；國詳學長對於論文進度的關心；敦彥學長不厭其煩地幫我修改口試投影片，並針對研究內容提出諸多建議；致諧學長在實驗上的諸多指導，以及畢業後還是持續關心研究進度；正婷學姐及宛諭學姐所帶給我開心的碩一生活，使我懷念往日很多女生的日子。實驗室的學長姐，不僅沒有架子、會照顧學弟妹，個性也都很活潑，使我能夠很快的融入實驗室之中，而過了愉快的兩年。同學易鑫在課業及研究上的相互打氣及幫助，使我們都如期完成了碩士研究。學弟錢亨、有宗帶給我的歡笑及陪伴；專題生綽宜學妹、柏亨學弟、懷順學弟、靖軒學弟的年輕活力，讓我排憂解勞。實驗室就像一個和樂的大家庭，所有的成員相處融洽，因此也讓

我的碩士生涯留下美好的回憶。如今雖然大家即將各奔東西，但是在我心裡永遠都是很重要的伙伴。

最後感謝我的家人，總是很信任我及尊重我的決定，並在一旁支持著我，使我能夠盡情享受求學生涯的酸甜苦辣並順利完成學業。而父母親對我無微不至的照顧及關心，使我總是過得開心又舒適，能夠生長在這樣的家庭，我非常幸福。也感謝男友柏嘉的一路支持，在面對壓力及困難時，他的鼓勵及應對方式總是讓我豁然開朗、敞開心胸去面對，並且陪我度過了人生中燦爛的大學及研究生生涯。回首碩士兩年，因為有許多人的照顧及幫助，我的回憶充滿了歡笑與感動，沒有你們就沒有今天的我，因此本論文要獻給所有幫助過我的家人朋友及老師們。



摘要

具分散反萃取相之支撐式液膜 (Supported Liquid Membrane with Strip Distribution) 相較於傳統之支撐式液膜, 其有機相不易流失, 因此穩定性較佳, 此外, 也具備了操作簡便、反萃取效率高及可高度濃縮待萃物質……等優點。因此, 本研究選用具分散反萃取相之支撐式液膜, 利用中空纖維模組 (hollow fiber module) 來回收工業廢液中之鈾離子並加以濃縮, 以獲得鈾之二次資源。在操作過程中, 我們觀察到液膜會有不穩定現象, 如第三相 (第二種有機相) 生成所造成的膜結垢現象。本研究將針對此不穩定現象進行評估, 並尋求改進, 期能使此液膜回收程序更具實用性。

本研究利用具分散反萃取相之支撐式液膜處理含高濃度 (約 5,000~10,000 ppm) 鈾離子之進料溶液。我們選用 0.6 M 之酸性萃取劑-二(2-乙基己基)磷酸 (D2EHPA) 及 2 vol% 之修飾劑十二醇 (dodecanol) 溶於稀釋劑 isopar-L 中作為有機相, 並以 5 M HCl 為反萃取溶液。在操作過程中, 發現鈾離子與萃取劑所形成之錯合物會因有機相中鈾濃度達飽和而沈澱析出, 造成支撐膜結垢及處理效率下降。此沈澱物為第二種有機相, 因此又稱為第三相, 生成的原因可能是 D2EHPA 萃取鈾離子之速率大於 In-D2EHPA 錯合物於支撐膜孔內之擴散速率, 而造成錯合物累積於支撐膜內。故我們嘗試降低萃取劑的用量使萃取速率降低, 並增加修飾劑 dodecanol 的比例以提高錯合物的溶解度, 以抑制第三相的生成。實驗結果顯示, 當有機相含 0.05 M D2EHPA 及 10 vol% dodecanol 時, 支撐膜的結垢現象有大幅的改善。

關鍵字：液膜、第三相、D2EHPA、鈾、結垢



Abstract

Compared to the traditional supported liquid membrane process, the supported liquid membrane with strip distribution (SLMSD) has less loss of organic phase during operation and also the advantages of easy operation, high stripping rate, and high concentration ratio of target species. In the present research, indium ion was recovered from industrial wastewater by the process of SLMSD with hollow fiber modules, to get the second resource of indium. During the process of recovery, we observed instability of supported liquid membrane, such as the water transfer caused by the osmotic pressure differences across the membrane and the membrane fouling caused by the third-phase formation. These phenomena affected the efficiency and stability of the recovery process. The main purpose of this research is to evaluate the stability of SLMSD, and to find ways to improve the stability, so as to make this process more practical in industry.

In this research, we recovered indium ion from the feed solution with higher indium concentration (about 5,000~10,000 ppm) by SLMSD. The organic phase contained D2EHPA as extractants, dodecanol as modifiers and isopar-L as diluents, and the strip solution was 5 M HCl aqueous solution. During the operation, we found that the concentration of In-D2EHPA complexes saturated in the organic solution and then deposited on the membrane to cause the membrane fouled and the recovery efficiency decreased. The deposits were the second organic phase, so they were also called the third phase. Because the extraction rate of indium from the feed solution was larger than the diffusion rate of In-D2EHPA complex in the organic phase, so the In-D2EHPA complexes accumulated and finally saturated in the organic phase inside the membrane pores. So we decreased the concentration of D2EHPA to lower the indium extraction

rate, at the same time, we increased the concentration of dodecanol to raise the complex solubility in the organic phase. As the experimental result showed, when the organic phase contained 0.05 M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L, the condition of membrane fouling was inhibited a lot.



Key words: Liquid membrane 、 third phase 、 D2EHPA 、 Indium 、 Fouling

目錄

| | |
|-------------------------------|------|
| 致謝 | I |
| 摘要 | III |
| Abstract | V |
| 目錄 | VII |
| 圖目錄 | IX |
| 表目錄 | XIII |
| 第一章 緒論 | 1 |
| 第二章 文獻回顧 | 5 |
| 2-1 液液萃取 | 5 |
| 2-1-1 液液萃取的原理 | 5 |
| 2-1-2 物理萃取 | 7 |
| 2-1-3 化學萃取 | 8 |
| 2-1-3-1 稀釋劑 | 8 |
| 2-1-3-2 萃取劑 | 10 |
| 2-1-3-3 修飾劑 | 16 |
| 2-1-4 影響萃取平衡的條件 | 17 |
| 2-1-4-1 溫度的影響 | 17 |
| 2-1-4-2 萃取劑濃度的影響 | 18 |
| 2-1-4-3 pH 值的影響 | 18 |
| 2-1-4-4 水相組成的影響 | 18 |
| 2-1-4-5 稀釋劑的影響 | 18 |
| 2-1-4-6 修飾劑的影響 | 19 |
| 2-2 液膜分離技術 | 21 |
| 2-2-1 液膜的傳送機制及原理 | 22 |
| 2-2-1-1 簡單擴散傳送 | 22 |
| 2-2-1-2 載體輔助傳送 | 23 |
| 2-2-2 液膜之型式 | 27 |
| 2-2-2-1 非支撐式液膜 | 27 |
| 2-2-2-2 支撐式液膜 | 29 |
| 2-2-3 液膜的不穩定性 | 31 |
| 2-2-3-1 膜相微溶於水相 | 31 |
| 2-2-3-2 劇烈攪拌或流動所引起的剪應力 | 31 |
| 2-2-3-3 液膜兩側的操作壓差 | 32 |
| 2-2-3-4 膜相或支撐體的性質改變 | 33 |
| 2-2-3-5 液膜兩側的滲透壓差 | 33 |
| 2-2-3-6 有機相或水相因反應而產生沈澱物 | 33 |
| 2-2-4 液膜不穩定性的改善 | 34 |

| | |
|----------------------------------|----|
| 第三章 實驗理論 | 39 |
| 3-1 萃取平衡 | 39 |
| 第四章 實驗方法 | 41 |
| 4-1 設備及儀器 | 41 |
| 4-2 實驗藥品 | 43 |
| 4-3 實驗步驟 | 44 |
| 4-3-1 具分散反萃取相之支撐式液膜 | 44 |
| 4-3-2 第三相所造成之膜結垢研究 | 46 |
| 第五章 結果與討論 | 47 |
| 5-1 第三相對支撐式液膜穩定性之影響 | 47 |
| 5-1-1 第三相對支撐式液膜金屬離子回收程序之影響 | 47 |
| 5-1-2 支撐式液膜操作條件對第三相生成之影響 | 52 |
| 5-1-2-1 溫度對第三相生成之影響 | 55 |
| 5-1-2-2 進料相組成對第三相生成之影響 | 58 |
| 5-1-2-3 有機相組成對第三相生成之影響 | 64 |
| 5-1-2-4 膜材對第三相生成之影響 | 72 |
| 第六章 結論 | 81 |
| 參考文獻 | 83 |



圖目錄

| | | |
|-----------|---|----|
| Fig. 2-1 | Process of liquid-liquid extraction..... | 6 |
| Fig. 2-2 | Regeneration by precipitation accompanying selective evaporation of co-extracted water..... | 7 |
| Fig. 2-3 | Bond energies most studied for chemically complexing separation processes. | 11 |
| Fig. 2-4 | Structure of dimerized D2EHPA. | 13 |
| Fig. 2-5 | Third phase formation..... | 17 |
| Fig. 2-6 | Two types of cells used in the study of liquid membrane..... | 21 |
| Fig. 2-7 | Diffusive transport in liquid membrane. A are target species and B are unwanted species. | 22 |
| Fig. 2-8 | Simple carrier transport. A are target species and C are carries. | 23 |
| Fig. 2-9 | Co- coupled transport. A are target species, B are co-extracted species and C are carries..... | 25 |
| Fig. 2-10 | Counter-coupled transport. A are target species, B are co-extracted species and C are carries. | 26 |
| Fig. 2-11 | Flow diagram of a emulsion liquid membrane process. | 28 |
| Fig. 2-12 | Enlarged views of the emulsion liquid membrane. | 28 |
| Fig. 2-13 | Different types of the supported liquid membrane. (a) flat-sheet (b) spiral wound module (c) Hollow fiber module..... | 30 |
| Fig. 2-14 | Local deformation of the liquid membrane (LM) in the pores of the support resulting in the formation of emulsion droplets. High salt concentration at strip side, low salt concentration at feed side. | 32 |
| Fig. 2-15 | Membrane extraction with hydrophobic porous supports. | 35 |
| Fig. 2-16 | Flowing liquid membrane with hydrophobic porous supports and organic liquid membrane phase..... | 35 |
| Fig. 2-17 | Structure and flow schematic in a hollow fiber contained liquid membrane. | 36 |
| Fig. 2-18 | Supported liquid membranes with strip dispersion (SLMSD) with hydrophobic porous supports and organic liquid membrane phase. | 37 |
| Fig. 4-1 | A schematic diagram of supported liquid membrane with strip dispersion.... | 45 |
| Fig. 4-2 | A schematic diagram of side-by-side cell..... | 46 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Fig. 5-1 | White precipitate (third phase) dissolved in hydrogen chloride..... | 48 |
| Fig. 5-2 | schematic diagram of side-by-side cells..... | 49 |
| Fig. 5-3 | The morphology of original polypropylene membrane..... | 50 |
| Fig. 5-4 | The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 1.45M D2EHPA in isopar-L ; Strip: non ; 9 days ; 25°C) | 51 |
| Fig. 5-5 | Nickel di(2-ethylhexyl)phosphaste-D2EHPA-decane phase diagram. (the liquid-crystal field is shaded) [11]. | 52 |
| Fig. 5-6 | The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 1.45M D2EHPA in isopar-L ; Strip: non ; 1 hr ; 25°C) | 54 |
| Fig. 5-7 | The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.6M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C) | 56 |
| Fig. 5-8 | The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.6M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 50°C) | 57 |
| Fig. 5-9 | The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.6M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C) | 60 |
| Fig. 5-10 | The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 1,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.6M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C) | 61 |
| Fig. 5-11 | The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 200 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.6M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C) | 62 |
| Fig. 5-12 | The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 200 ppm In^{3+} in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH=0.9 ; Organic : 0.6M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C) | 63 |
| Fig. 5-13 | (IndiumD2EHPA) complex -D2EHPA-isoparL phase diagram | 65 |
| Fig. 5-14 | The morphology of polypropylene membrane in side-by-side | |

| | | |
|-----------|---|----|
| | cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 1.45 M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C) | 67 |
| Fig. 5-15 | The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.6 M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C) | 68 |
| Fig. 5-16 | The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 5,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.05 M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C) | 69 |
| Fig. 5-17 | The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 5,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.05 M D2EHPA and 2 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C) | 71 |
| Fig. 5-18 | Soaking porous polypropylene membrane in organic phase containing In-D2EHPA complexes..... | 72 |
| Fig. 5-19 | The morphology of original polypropylene membrane before soaking in the organic solution containing IN-D2EHPA complexes..... | 74 |
| Fig. 5-20 | The morphology of polypropylene membrane after soaking in 1.45 M D2EHPA containing 10,000ppm indium complexes. (6 hours ; 25°C) | 75 |
| Fig. 5-21 | The morphology of polypropylene membrane which was pretreated with dodecanol and then soaked in 1.45 M D2EHPA containing 10,000ppm indium complexes. (6 hours ; 25°C) | 76 |
| Fig. 5-22 | The morphology of polypropylene membrane pretreated with dodecanol in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.6 M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C) | 77 |
| Fig. 5-23 | Relationship between feed solution and pp membrane before and after the modification..... | 78 |
| Fig. 5-24 | The morphology of modified polypropylene membrane..... | 79 |
| Fig. 5-25 | The morphology of modified polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.6 M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C) | 80 |



表目錄

| | | |
|-----------|--|----|
| TABLE 2-1 | Commercially Available Diluents. | 9 |
| TABLE 2-2 | Some Organophosphorus Acid Extractants. | 12 |
| TABLE 2-3 | General Structures of Esters of Organophosphorus Acids. | 15 |





第一章 緒論

銻離子於地殼中含量少且分散，通常以雜質存在於鋅礦或鉛礦中，故採集不易。早期銻離子之用途，在於與其他金屬形成合金或塗佈於其他材料表面，使金屬之強度及硬度增強，並使材料之抗磨損及腐蝕性提昇。而近年來，銻離子廣泛應用於電子通訊業及半導體產業，使其需求量大增。特別是銻錫氧化物 (Indium tin oxide, ITO)，此材料可用於製作平面顯示器、透明導電薄膜、太陽能電池、熱屏蔽鏡面及表面發熱器……等等，因此實用價值非常高。由於銻材取得不易，需求量又高，因此若我們能將半導體製程及電子製程所殘留下來的含銻廢液加以回收處理，重新獲得高純度及高濃度的含銻溶液，後續則可利用電解程序獲得高純度的銻金屬，不僅可節省成本，更符合了環保的概念。因此本研究嘗試由含銻廢液中回收銻離子，並評估此回收程序的穩定性及可行性。

一般由溶液中回收貴重金屬之方法，主要可分為：電解、離子交換、溶劑萃取（又稱液液萃取）及液膜。在電解生產中，溶液必須含有一定濃度及純度的銻離子，以防止在電解操作中，其他雜質金屬亦於陰極析出而降低產品的純度，因此不適用於初步的廢液回收。離子交換法，是利用固體離子交換劑與含金屬離子之水溶液相接觸，使金屬離子吸附於交換劑上，最後再將之脫附出來，而離子交換法所使用之交換劑常存在著選擇性不佳的問題。液液萃取，為高濃度廢液回收常用的方式，此法利用含有萃取劑之有機溶液將廢液中之金屬離子萃取至有機相，最後再將金屬離子反萃取回水相中，以達成分離及濃縮的目的；但當廢液中之金屬離子濃度低時，往往需要多次的萃取操作、或添加大量的萃取劑，始能將廢液中之金屬離子處理完畢，因此於低濃度系統中，較難達成高度分離以及回收的目的。而液膜延伸了液液萃取的概念，其擁有處理快速、專一性高且耗能低的優點，同時液膜操作適用於低濃度之廢液處理。液膜的觀念於 1902 年由 Nernst 及 Riesenfeld 等學者首先提出[1]。於液膜操作中，含有萃取劑之有機相介於進料溶液及反萃取溶液之間，藉由萃取劑與待萃物質之間的反應，將待萃物質由進料溶液萃取入有機溶液中，最後再將之釋放至反萃取溶液中，因此有機相猶如一張液態的半透膜，可篩選待分離的物質。由於液膜結合了液液萃取中的「萃取」及「反萃取」兩程序於一個步驟中，其優勢相較於液液萃取，在於不需大量的萃取劑

且不需進行多次萃取，即可獲得高的萃取效率。

液膜的形式主要可分為乳化式液膜 (Emulsion Liquid Membrane) 及支撐式液膜 (Supported Liquid Membrane) 兩種。乳化式液膜於操作前後，分別需進行「製乳」及「破乳」的程序，操作較為繁複。且膜相的溶漲及攪拌易導致液膜破裂，使進料溶液與反萃取溶液相互污染，因此於實際應用上仍受限於不穩定性及操作複雜性。

支撐式液膜之膜相包埋於多孔性的固體支撐薄膜中，操作上僅需將有機相與疏水之支撐膜相接觸，即可將支撐膜的孔隙填滿而形成液膜，此外，進料溶液與反萃取溶液分別於液膜之兩側輸送，操作簡便。但支撐式液膜的穩定性仍然有待改善，膜相微溶於水相、油水界面的剪應力使膜相乳化、液膜兩側之操作壓差及滲透壓差……等因素，皆容易造成膜相的流失或液膜破裂[2, 3]。除了可藉由實驗參數的調整來提昇液膜的穩定性之外，有許多學者致力於支撐式液膜操作方式的改良，使其穩定性提昇。其中具分散反萃取相之支撐式液膜 (Supported Liquid Membrane with Strip Distribution, SLMSD) [4, 5]將有機相與反萃取相共同分散於支撐膜之一側，使流失之有機相可及時補充，因此膜相流失及破裂的問題獲得解決。此外，此法除了操作方便、膜相穩定性高之外，更具備了反萃取效率高及可高度濃縮待萃物質……等優點。因此本研究選用具分散反萃取相之支撐式液膜，由溶液中分離及回收鈾離子，並進一步評估此回收程序的穩定性。

雖然膜相流失及破裂的問題已獲得解決，但在具分散反萃取相之支撐式液膜 (SLMSD) 中，進料溶液與反萃取溶液間的離子濃度相異而引起的滲透壓差仍然存在。液膜兩側的滲透壓差，將導致水分子透過膜相而傳遞至離子濃度較高的反萃取相中[6, 7]，此現象稱為水傳遞 (water transfer)。雖然於 SLMSD 之操作下，膜相穩定不會因水傳遞而乳化流失，但水傳遞會造成反萃取溶液被稀釋，因而降低回收程序的效率。

在支撐式液膜操作中，另一項可能造成不穩定現象的因素為有機相或水相因反應而產生沈澱物，進而引起支撐膜結垢 (fouling) 及後續的膜孔堵塞 (pore-blocking) 現象[2]。而上述之沈澱物，常為待萃物質與萃取劑所形成的錯合物，因於液膜相中濃度過高而沈澱析出，此沈澱物亦稱為第三相 (third phase)

[8-11]。於 SLMSD 系統中，反萃取相以液滴狀分散於有機相中，反萃取速率快；但反萃取液滴無法進入疏水之支撐膜孔中，故錯合物於膜孔中僅能以擴散之方式傳遞，因此一旦萃取劑之萃取速率高於錯合物之擴散速率，仍可能造成錯合物於膜孔中之濃度過高而沈澱析出。由於第三相的生成將導致膜孔堵塞，操作被迫終止，其對於回收程序的影響較水傳遞現象嚴重，故本研究將於 SLMSD 系統中，針對第三相的形成做探討，並嘗試調整實驗參數以釐清其機制，並尋求改善。





第二章 文獻回顧

2-1 液液萃取

2-1-1 液液萃取的原理

液膜的基本原理為液液萃取的延伸，故在深入探討液膜機制之前，必須先瞭解液液萃取的基本原理。液液萃取又可稱為溶劑萃取，此程序主要是將不相溶、或相容性甚小的兩種液體（通常指水相跟有機相）相互混合，藉由兩相混合的過程，將目標物質從一種液體轉移至另一種液體中，進而達到純化及濃縮的目的。液液萃取的操作程序，以 Fig. 2-1 為例，主要可以分為三個部分來討論：

(1) 萃取 (Extraction)：

將含有溶質 (A、B、C、D、E) 的進料溶液 (feed) 與有機相接觸，於反應器內均勻混合，以進行萃取反應。其中溶質 A 為目標物，故在挑選有機相時，必須限制該有機相對溶質 A 有好的親和力及選擇性。達萃取平衡後，有機相內應含目標溶質 A，故又稱為負載有機相 (loaded organic phase)。而反應後的水相則稱為萃餘相 (raffinate)，可排出做進一步的回收處理。

(2) 洗滌 (Scrubbing)：

負載有機相中除了目標溶質 A 外，可能同時還有其他雜質 B 被萃取至有機相中，此時就需要進行洗滌的操作。洗滌水溶液 (scrub solution) 與負載有機相接觸後，可將雜質 B 轉移至水相中，使有機相中僅含目標溶質 A。而洗滌液必須對 B 有高的選擇性以避免使溶質 A 有所流失。

(3) 反萃取 (Stripping)：

最後將洗滌過的有機溶液與反萃取液 (strip solution) 充分混合，可將目標溶質 A 釋放至水相中，且藉由調整反萃取液的體積，可達到高度濃縮該目標溶質的效果。而有機相經由適當的處理後，可返回萃取程序再度循環使用。

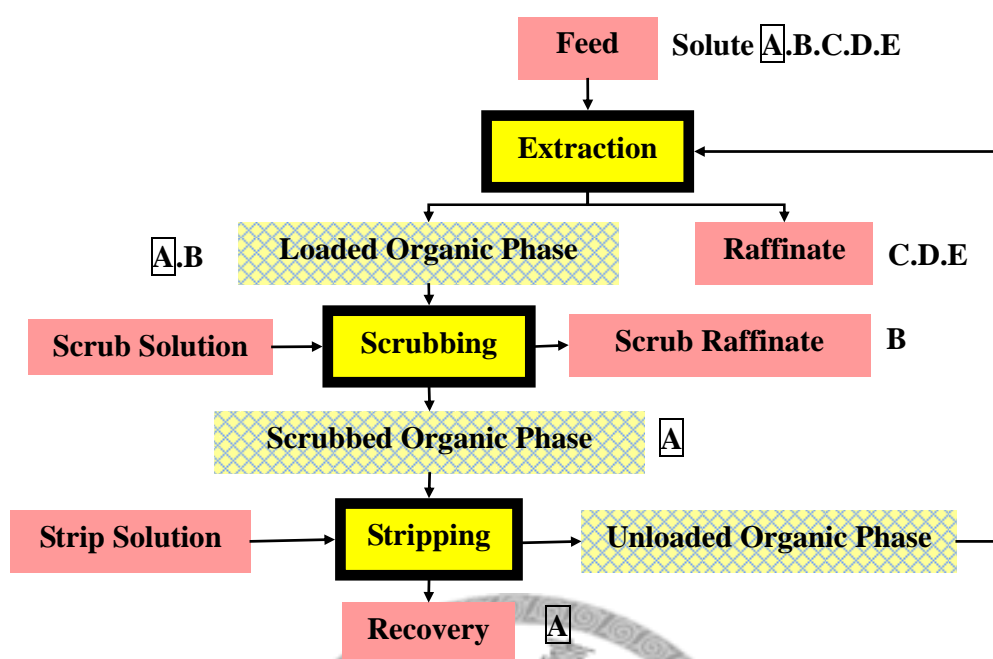


Fig. 2-1 Process of liquid-liquid extraction.

萃取的原理，主要是藉由溶質對水相及有機相的親和力不同，使溶質在兩相中的溶解度差異大，以達到良好的分離效果。萃取的分離效果通常以分配比 D (distribution ratio)，又稱分配係數 D (distribution coefficient) 來判定，其定義如(2-1)式所示：在萃取達到平衡後，目標溶質（不論各種化學形式）在有機相中總濃度與在水相中總濃度的比值。

$$D = \frac{\text{total concentration of solute in organic phase}}{\text{total concentration of solute in aqueous phase}} = \frac{[\sum C_M]_{org}}{[\sum C_M]_{aq}} \quad (2-1)$$

其中 C_M 為目標物的濃度，下標 org 及 aq 分別代表有機相及水相。萃取中分離效果的判定，也常以萃取率 E (percentage extraction or fraction extracted) 為指標，其定義如(2-2)式所示：被萃取至有機相的目標溶質對總目標溶質的莫耳數比。

$$E = \frac{V_{org} \times [\sum C_M]_{org}}{V_{org} \times [\sum C_M]_{org} + V_{aq} \times [\sum C_M]_{aq}} \times 100\% \quad (2-2)$$

其中 V_{org} 為有機相的體積， V_{aq} 為水相的體積。而將(2-2)式重新整理後，可得分配比 D 與萃取率 E 的關係式：

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \times 100\% \quad (2-3)$$

如何在萃取操作時獲得最大萃取率 E ，並在反萃取操作時獲得最小萃取率 E ，為追求高效率回收及濃縮的關鍵。

2-1-2 物理萃取

一般而言，液液萃取可簡單的分為物理萃取及化學萃取兩大類，而兩者在有機相的組成及選擇方面，有很大的差異。

物理萃取為在不發生化學反應的情況下，僅藉由目標物質在水相及有機相間的溶解度不同，來達到分離的效果。由此可知，物理萃取主要依循「同類互溶」的原理，當所選擇則的有機相極性愈低，則水相中的極性溶質幾乎無法溶解於有機相中，分配比 D 愈小；另一方面，當有機相的極性提高，雖可提高分配比 D ，但有機相與水相的互溶性增大，可能造成有機溶劑的損失[12]，故在有機相的選擇上，應依目標物質及水相溶液的特性來做考慮。物理萃取適用於目標物質在有機相中有不錯的溶解度，此時有機相中不需加入萃取劑，而整體操作程序以 Fig. 2-2 為例，目標物質與水分子被共萃取至有機相中，再經過後續的處理，可將目標物質以沈澱結晶的方式分離，並加以回收處理[13]。

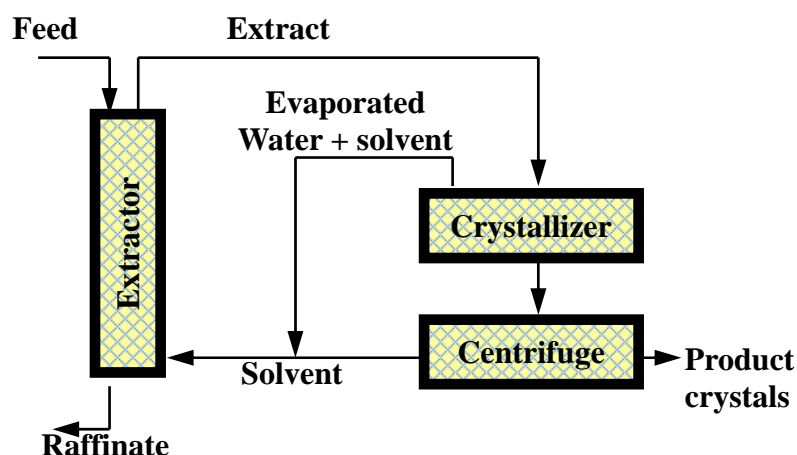


Fig. 2-2 Regeneration by precipitation accompanying selective evaporation of co-extracted water.

2-1-3 化學萃取

化學萃取，即藉由有機相中的成份與目標物質發生化學反應，進而將目標物質萃取至有機相中。化學萃取的好處在於它通常為可逆反應，故可輕易地將目標物質再度釋放回水相溶液中以進行後續處理，且化學萃取對於目標物質的選擇性較佳。而其有機相的組成，通常包含了稀釋劑、萃取劑及修飾劑三種成份，以下將針對此三成份做個別的介紹：

2-1-3-1 稀釋劑

稀釋劑為有機相的主體，它必須是萃取劑及修飾劑的良溶劑。雖然稀釋劑一般並不參與化學反應，但稀釋劑的選擇對萃取操作的成功與否，有重要的影響，此部分將 2-1-4-5 節加以介紹。稀釋劑的作用在於調整萃取劑的黏度、濃度、密度、以及界面張力[14]，使萃取操作更易於進行。理想的稀釋劑應具備下列特性[9]：

- (1) 不溶於水。
- (2) 對萃取劑及修飾劑有好的溶解度。
- (3) 對萃取劑與目標溶質所形成的錯合物，要有不錯的溶解度，以避免第三相的形成。以萃取劑三辛胺 (TOA) 萃取草酸為例，草酸與 TOA 所形成的錯合物，在煤油中的溶解度極小。故以煤油為稀釋劑時，當草酸與煤油的錯合物在有機相中到達一定濃度以上，就會析出成為第三相[15]。
- (4) 有低揮發性及高的閃點，以避免溶劑散失及降低火災的發生的可能。
- (5) 有小的界面張力。
- (6) 便宜且容易取得。

市面上常用的稀釋劑有芳香烴（苯、甲苯、二乙苯）、煤油、氯化碳氫化合物（氯仿、四氯化碳）、環烷類……等等。其他原油分餾出來的產物（詳細資料列於 TABLE 2-1）因產量大且價格便宜，也常被使用作為稀釋劑。

TABLE 2-1 Commercially Available Diluents.

| Diluent | Flash (°F) | Component Analysis | | | Sp. Gr. 20°C | B. Pt. °F | Solubility Parameter | Viscosity at 25°C |
|-----------------|---------------|--------------------|----------|------------|-----------------|--------------|-------------------------|----------------------|
| | | Aromatic | Paraffin | Naphthenes | | | | |
| Isopar L | 144 | 0.3 | 92.7 | 7.0 | 0.767 | 373 | 7.2 | 1.6 |
| Isopar E | <45 | 0.05 | 99.94 | - | 0.723 | 240 | 7.1 | |
| Isopar M | 175 | 0.3 | 79.9 | 19.7 | 0.782 | 405 | 7.3 | 3.14 |
| Norpar 12 | 156 | 0.6 | 97.9 | 1.1 | 0.751 | 384 | | 1.68 |
| Esso Lops | 152 | 2.7 | 51.8 | 45.4 | 0.796 | 383 | | 2.3 |
| DX3641 | 135 | 6.0 | 45 | 49 | 0.793 | 361 | 7.7 | 1.165 |
| Shell 140 | 141 | 6.0 | 45 | 49 | 0.785 | 364 | | |
| Napoleum 470 | 175 | 11.7 | 48.6 | 39.7 | 0.811 | 410 | | 2.10 |
| Escaid 110 | 168 | 2.4 | 39.9 | 57.7 | 0.808 | 380 | | 2.51 |
| Shell-Livestock | 270 | 15 | 48 | 37 | 0.819 | 512 | | |
| Cyclohexane | | - | - | 100 | | | 8.2 | |
| Mentor 29 | 180 | 15 | 48 | 37 | 0.300 | 500 | | |
| Shell Parabase | 210 | - | - | - | 0.788 | 428 | | |
| Escaid 100 | 168 | 20 | 56.6 | 23.4 | 0.790 | 376 | | 1.78 |
| NS-144 | 140 | 16 | 42 | 42 | | | | |
| NS-148D | 160 | 4.5 | 38.6 | 43 | | | | 1.603 |
| Solvesso 100 | 112 | 98.9 | 1.1 | - | 0.876 | 315 | 8.8 | |
| Solvesso 150 | 151 | 97.0 | 3.0 | - | 0.895 | 370 | 8.7 | 1.198 |
| Xylene | 80 | 99.7 | 0.3 | - | 0.870 | 281 | 8.9 | 0.62 |
| HAN | 105 | 88.5 | 4.1 | 6.8 | 0.933 | 357 | 8.9 | 1.975 |

2-1-3-2 萃取劑

在化學萃取中，主要依賴萃取劑與待萃物質發生化學反應，而將待萃物質轉移至有機相中。但在實用的角度上，很少會使用純的萃取劑作為有機相主體，大致的原因如下：(1) 純的萃取劑黏度通常很高，尤其是金屬在有機相中的負載量上升時，更會造成有機相的黏度增高，在輸送操作上造成不便。(2) 萃取劑多半具有界面活性劑的特質，單獨使用在萃取操作中（尤其經由劇烈的攪拌後），容易與水相形成嚴重的乳化現象。(3) 若萃取劑的密度接近水相，在混合及分離程序上會造成困難。尤其是負載了高濃度金屬離子的萃取劑，其密度與水相之間的差異會縮小，此時需要密度小的稀釋劑加以調和。由於上述原因，萃取劑與稀釋劑會以不同比例調配，作為有機相的主體[9, 16]。

而理想的萃取劑應需具備以下特點：

- (1) 萃取劑價格與萃取操作所得之經濟效益相比，不至於太高。
- (2) 萃取劑具特殊的萃取官能基，能與目標物質結合，擁有高選擇性。
- (3) 萃取過程中無其他副反應發生。
- (4) 萃取速度快、效率高。
- (5) 在水相的溶解度低。此特性不僅可減少萃取劑的損失，並可使萃取後所形成的錯合物的油溶性增加，故萃取劑必須具備長的烴鏈或芳香環。
- (6) 穩定性佳。在工廠的萃取操作中，萃取劑會不斷的被清洗、更新而重複使用，故萃取劑應能耐受長久的循環使用而不至於分解或變質。
- (7) 與水相混合經劇烈攪拌後，不會產生穩定的乳化物。
- (8) 與稀釋劑及修飾劑間有良好的互溶性。
- (9) 對待萃取物質有高的負載量。
- (10) 被萃取進入有機相的目標物質能輕易地被反萃取出來。
- (11) 不易燃、不易揮發、無毒性。

如同上述的第(2)點及第(10)點所述，萃取程序(將目標物質轉移至有機相中)及反萃取程序(將目標物質釋放至水相中加以回收)為同等重要的。萃取劑與目標物質之間的鍵能，決定萃取與反萃取的難易度，理想的反應鍵能為 10~60 kJ/mol，而過高的鍵能會導致反萃取的困難。Fig. 2-3 列出了一些常見的化學作用力及其相對應

的鍵能[16]。

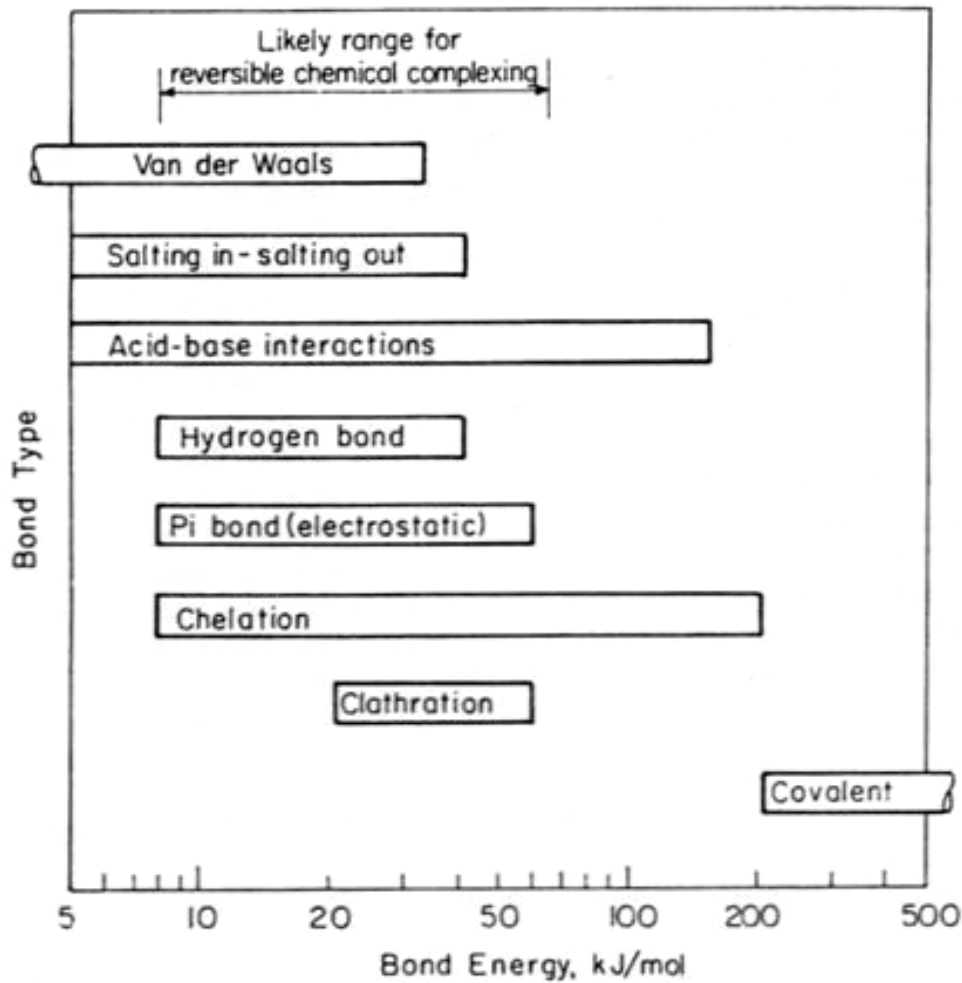


Fig. 2-3 Bond energies most studied for chemically complexing separation processes.

萃取劑依據與萃取物的反應類型不同，大致分為三大類：

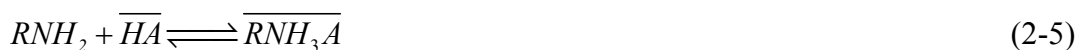
(1) 酸性萃取劑 (acidic extractants)：

酸性萃取劑又稱陽離子型萃取劑 (cationic extractants)。此類型的萃取劑為一弱酸性的有機物，會與帶正電的待萃物相結合，釋放出氫離子，而形成電中性的萃合物，常具有 (-COOH)、(=POOH) 或 (-SO₃H) 等活性官能基團[16, 17]。其萃取機制為陽離子交換機理，反應主要可由下式表示：



其中 M^{+n} 代表金屬離子或其他帶正電的基團， HA 代表酸性萃取劑， MA_n 代表萃取劑與目標物所形成之錯合物，而上橫線表示該物質存在於有機相中。由上式可知，酸性萃取劑的萃取效果受 pH 值影響，故適宜在偏鹼性的環境中進行萃取，而在強酸中進行反萃取。

由於酸性萃取劑為 Lewis 酸類，故除了可萃取帶正電的離子團外，仍可能與其他電中性的 Lewis 鹼類產生離子締合而將之萃取至有機相中。以二(2-乙基己基)磷酸 (di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, D2EHPA) 為例，為一應用廣泛地酸性含磷萃取劑，可萃取電中性的脂肪胺 (RNH_2) 至有機相中，其反應如下所示：



在酸性萃取劑中，以含磷萃取劑 (=POOH) 的應用最為廣泛。酸性含磷萃取劑可分為一元酸、二元酸及雙磷醯化合物等三類，詳見 TABLE 2-2。其中一元酸類的應用較廣，上述的 D2EHPA 即屬於此類。

TABLE 2-2 Some Organophosphorus Acid Extractants.

| Acid type | Structure |
|-----------------------------|-----------|
| Monobasic acid | |
| Dibasic acid | |
| Dialkyl pyrophosphoric acid | |

而酸性萃取劑在非極性的有機溶劑中，會透過氫鍵而締合為二聚體，甚至是高分子。以 D2EHPA 為例，在煤油或苯等非極性溶劑中，分子通常以二聚體形式存在，如 Fig. 2-4 所示。其它常見的酸性含磷萃取劑，在各種濃度及不同稀釋劑下的聚合數目，皆有學者做過詳盡的研究[9, 18]。

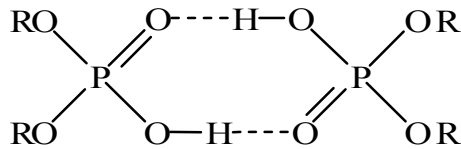


Fig. 2-4 Structure of dimerized D2EHPA.

(2) 鹼性萃取劑 (basic extractants) :

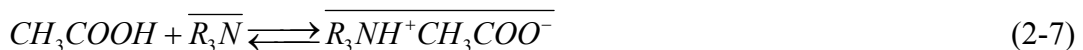
鹼性萃取劑又稱陰離子型萃取劑 (anionic extractants)。當待萃物帶負電 (如：待萃金屬與溶液中的負離子結合而形成帶負電的離子基團時)，就必須使用鹼性萃取劑將待萃物分離。鹼性萃取劑可分為四級胺鹽 ($R^1R^2R^3R^4N^+A^-$ 或簡寫為 $R_4N^+A^-$) 以及胺類萃取劑 (包含一級胺類 RNH_2 、二級胺類 R^1R^2NH 和三級胺類 $R^1R^2R^3N$) 兩大類。其萃取機制為陰離子交換機理。

四級胺鹽 ($R_4N^+A^-$) 屬於強鹼性萃取劑， R_4N^+ 基團能與陰離子待萃物結合而釋放出 A^- 離子。其萃取反應主要可由下式表示：



其中 X^- 代表待萃物， $R_4N^+A^-$ 代表四級胺鹽， $R_4N^+X^-$ 代表萃取劑與目標物所形成之錯合物，而上橫線表示該物存在於有機相中。

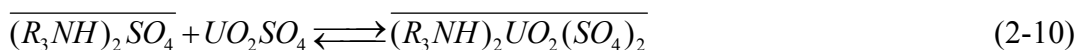
胺類萃取劑屬於 Lewis 鹼類，可與 Lewis 酸類作用產生中性的鹽類。例如三辛胺 (TOA) 可萃取乙酸，如下式所示：



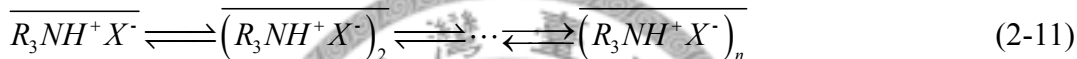
當胺類欲萃取陰離子基團時，必須先與酸反應形成電中性鹽類，再行陰離子交換之萃取反應。以三級胺為例，萃取之兩步驟如下所示：



其中 HY 代表溶液中之酸類，而 X^- 代表待萃物質。根據研究結果顯示，胺類萃取劑與酸類形成鹽類後，不一定只與陰離子行萃取反應。例如中性的 UO_2SO_4 鹽類，即可與胺鹽反應形成錯合物：



鹼性萃取劑的優點為選擇性佳、穩定性強，但缺點為胺鹽本身容易聚集成為二聚體、三聚體甚至高分子，如下式所示：



故鹼性萃取劑本身並非萃取錯合物的良好溶劑，使在萃取操作中，錯合物容易於有機相中析出而成為第三相。因此在萃取操作上，必須選用極性稍大的稀釋劑或加入修飾劑來增加錯合物的溶解度，以提高萃取效率[9, 16, 18]。以萃取劑三辛胺 (TOA) 萃取草酸為例，草酸與 TOA 所形成的錯合物，在煤油中的溶解度極小，故必須加入相當體積的修飾劑以利操作[15]。

(3) 中性溶合型萃取劑 (neutral solvating extractants)：

中性溶合型萃取劑在溶液中為中性分子，會與電中性的待萃物相結合為錯合物。在萃取過程中，由萃取劑扮演電子對予體的角色，與待萃物產生氫鍵締結而形成中性錯合物，使之溶於有機相中[9, 17]。中性萃取劑與金屬離子或酸類的反應，主要可由下式表示[16]：



其中 M 代表金屬離子， MX_n 代表電中性的鹽類， S 代表萃取劑， MX_nS_n 代表萃合物，而上橫線表示該物存在於有機相中。中性溶合型萃取劑主要可以分為三大類：中性含磷類、中性含氧類、醯胺類，以下將分別討論。

第一類中性含磷類萃取劑，具有 ($\equiv P=O$) 或 ($\equiv P=S$) 官能基。以 ($\equiv P=O$) 類萃取劑為例，主要可分為 $(RO)_3PO$ 、 $R(RO)_2PO$ 、 $R_2(RO)PO$ 、 R_3PO 四類，如 TABLE

2-3 所示。隨著 C-P 鍵數目的增加，萃取劑的黏度、萃取能力（給電子能力）和在有機相中的溶解度都隨之上升。而高極性的含磷類萃取劑會與水分子競爭，進而取代水分子與待萃物結合。常見的萃取劑有三丁基磷酸酯（tri-n-butyl phosphate, TBP）及三辛基氧化磷（trioctylphosphinic oxide, TOPO）[9, 18]。

TABLE 2-3 General Structures of Esters of Organophosphorus Acids.

| Ester | Structure | Example |
|--------------------------|--|--------------------------------------|
| Trialkyl phosphate | $\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagdown \\ \text{RO}-\text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{RO} \end{array}$ | Tri-butyl phosphate (TBP) |
| Dialkyl alkylphosphonate | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{RO}-\text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{RO} \end{array}$ | Dibutyl butylphosphonate (TBBP) |
| Alkyl dialkylphosphinate | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{RO} \end{array}$ | |
| Trialkyl phosphine oxide | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ | Tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) |

第二類中性含氧類萃取劑，主要有醚類(ROR')、酯類(ROOR')、醇類(ROH)、醛類(RCHO)以及酮類(RCOR')。此類萃取劑主要靠(C-O...H-O)類型的氫鍵與待萃物結合。故在此類型萃取劑中，水分子扮演萃取劑與待萃物之間的橋樑，藉由氫鍵將兩者聯接起來，因此待萃物及水分子或少許的酸類，皆可能與萃取劑結合而同時被轉移至有機相中。過多的水分子被萃取至有機相中，會造成有機溶劑狀態的不理想，故在使用上較受限[9]。與酸性萃取劑、鹼性萃取劑、中性含磷類萃取劑與待萃物之間的化學鍵相比，此種(C-O...H-O)類型的氫鍵鍵能相對地較弱，因此有學者把中性含氧類萃取劑的萃取作用，歸於「物理萃取」的範圍。此類萃取劑有時被當做稀釋劑或修飾劑使用於萃取系統中，而此時通常會忽略它與待萃物之間的萃取反應[18]。

第三類醯胺類萃取劑，它的給電子能力較酮類強，抗氧化能力也較酮類及醇類強。除此之外，它的揮發性低、水溶性小、穩定性高、選擇性佳，故適宜做為萃取劑，目前已應用於廢水處理[18]。

(4) 螯合萃取劑 (Chelating extractants) :

螯合反應，是指一化合物具有超過一個配位基可與中心體配合，而形成穩定的螯合物，故其穩定性通常較沒有螯合的化合物佳。螯合萃取劑多數為有機化合物，當金屬離子與多個螯合萃取劑結合時，金屬離子同等於被一層有機殼層包圍在中間，因而使得該螯合物在有機相中有良好的溶解度，故金屬離子能由水相被萃取至有機相中[19]。一般常見的螯合萃取劑如：乙二胺 (Ethylenediamine, en) 有兩個氮原子可與金屬配合；乙二胺四乙酸 (ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA) 可提供兩個氮原子與四個羧基的氧原子與金屬配合。

螯合萃取劑為弱酸，故具有能充當電子予體的官能基，而與金屬形成電中性的螯合物。螯合萃取的反應式，可簡單地由下式表示[9, 16, 20]：



其中 M^{+n} 代表金屬離子， HR 代表螯合萃取劑， MR_n 代表螯合物，而上橫線表示該物存在於有機相中。螯合萃取劑與酸性萃取劑同為陽離子交換系統，萃取效果受到 pH 值的影響，在鹼性溶液中有較好的萃取效果，而反萃取必須在強酸中進行。由 8-羧基奎林(8-hydroxy quinoline, 簡寫為 oxine) 萃取二價錳的實驗，可明顯的觀察到當 pH 值愈高時，錳在油相中的分配比愈高[9]。

2-1-3-3 修飾劑

當待萃物易與水分子水合，或待萃物具有高極性之官能機時，該物被萃取至有機相後所形成之錯取物，在有機相中的溶解度可能有限。上述現象會造成錯合物易於有機相中沈澱析出，成為第二層有機相，亦稱為第三相[16]。第三相的比重通常介於水相與上層有機相之間，如 Fig. 2-5 所示。而修飾劑的加入，可以幫助消除第三相，故修飾劑也稱為第三相抑制劑。理想的修飾劑應具備下列特性：

- (1) 在稀釋劑中有很好的溶解度。
- (2) 不溶於水。

(3) 便宜且容易取得。

常用的修飾劑為醇類、酚類以及 TBP (磷酸三丁酯)。因為修飾劑同時具有極性及非極性官能基，因此可利用此特性增加萃取物在稀釋劑中的溶解度，作為萃取物的共溶劑。修飾劑的用量通常佔有機相體積的 2~10%。但對於較特殊的系統，特別是萃取劑含量較高時，修飾劑的體積分率可能高達 20% 以上[9, 16]。

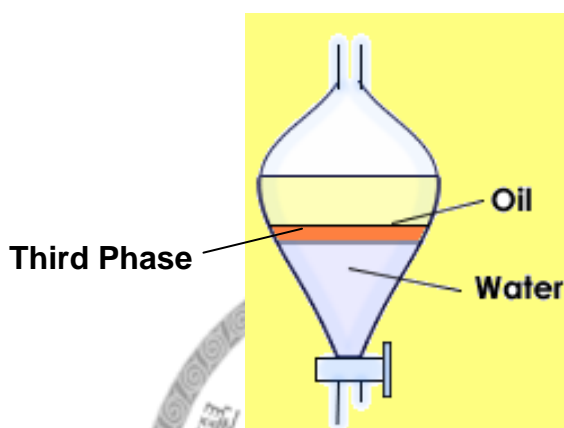
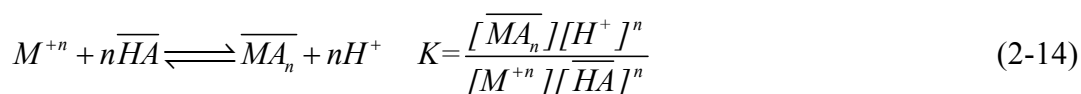


Fig. 2-5 Third phase formation.

2-1-4 影響萃取平衡的條件

在探討萃取劑的適用性與否時，除了萃取劑本身之外，同時還有其他的條件會對萃取平衡產生影響。以酸性萃取劑為例：



由上式可知，萃取反應的平衡常數，一般會被金屬離子濃度、萃取劑濃度、pH 值、溫度、水相組成及有機相組成這幾個因素影響。以下就較重要的幾個分類加以討論。

2-1-4-1 溫度的影響

一般萃取劑與待萃物之間，涉及螯合反應、離子對的生成或是氫鍵作用力……等等，故萃取反應為一放熱反應。Sato et al. 利用鹼性萃取劑三辛胺 (TOA)，分別在 20、30、40、50°C 下萃取乳酸、酒石酸、琥珀酸以及檸檬酸。實驗結果顯示，

隨著萃取操作時的溫度上升，分配比 (Distribution Ratio) 明顯地下降。最明顯地是利用 0.2M TOA 萃取 0.1M 檸檬酸的系統，在 20°C 時的分配率幾乎為 50°C 時的 15 倍[21]，可見溫度對萃取平衡的影響不容小覷。King et al. 利用鹼性胺類萃取劑，針對琥珀酸在不同溫度下進行萃取，也得到相同的趨勢[13, 22]。故為了提昇操作效率，萃取操作應在低溫下進行，而反萃取操作應在高溫下進行，較為理想。

2-1-4-2 萃取劑濃度的影響

萃取劑的濃度愈高，待萃物質的萃取率愈高。但濃度過高的萃取劑在操作上有出諸多缺點，例如：黏度太高(尤其當萃取劑負載了高濃度的待萃物時)、經劇烈攪拌時易乳化、當萃取劑密度太接近水相時會造成分離程序的困難。

2-1-4-3 pH 值的影響

pH 值不僅會影響萃取的平衡關係，也會影響待萃物質在溶液中的型態。pH 值對萃取平衡的影響，以酸性萃取劑為例：由(2-14)式可知，當 pH 愈高時，萃取率愈高。但在萃取過程中，酸性萃取劑會釋放出氫離子，使溶液的 pH 值下降，萃取率因此降低。故在操作程序中，需注意溶液 pH 值的變化。而 pH 值對於待萃物質型態的影響，以中性萃取劑 TBP 萃取苯酚為例：因為苯酚屬於 Lewis 酸類，隨著 pH 值增高，苯酚的解離程度愈大，使其中性分子型態相對地減少。由於 TBP 僅可與中性的苯酚結合，故隨著 pH 值上升，會使苯酚的萃取率下降。[18]。

2-1-4-4 水相組成的影響

水相的組成，指的是除了目標待萃物之外，存在於水相溶液中的其他雜質離子。以金屬離子的萃取為例，金屬離子會與溶液中的陰離子形成各種化合物，化合物形式會因離子濃度和 pH 值而有所不同。因此當帶正電的金屬離子與溶液中的陰離子形成電中性甚至帶負電的化合物時，以酸性萃取劑萃取該金屬的效率就會受到影響。

2-1-4-5 稀釋劑的影響

雖然稀釋劑一般不參與萃取反應，但在溶劑萃取的程序中它並非完全為惰性的，稀釋劑的選擇會影響到萃取操作的成功與否。經過重複的實驗測試，發現稀釋劑與待萃物或萃取劑之間的物理及化學作用，或多或少會影響萃取劑的表現

[16]。以螯合萃取劑 2-hydroxy-5-nonylbenzophenone oxime (LIN 65N) 在數種不同的稀釋劑中萃取銅離子為例，分配比 D 依下列順序遞減： $n\text{-Heptane} \geq n\text{-Hexane} > \text{tetrachloromethane} > \text{chlorobenzene} > \text{toluene} \geq \text{dichloromethane}$ [23]。此外，以三級胺類萃取 H_2O 的實驗，稀釋劑對分配比的影響亦不容小覷。當萃取劑的濃度固定時， H_2O 與三級胺結合的總量受到稀釋劑的影響， $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{organic}}$ 依下列順序遞減： $\text{cyclohexane} > \text{toluene} \sim \text{benzene} > \text{carbon tetrachloride} > \text{chloroform}$ 。其中 $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{organic}}$ 已減去水分子本身在稀釋劑中的溶解量[24]。

有學者認為，當稀釋劑本身的極性愈高，會有愈多的萃取劑與稀釋劑反應而形成錯合物，使得活性官能基被佔據。這樣的效應會造成有機相中自由的萃取劑濃度降低，使萃取率下降[9, 25]。有學者所提出的實驗結果完全符合這個趨勢，例如以酸性萃取劑 D2EHPA 萃取六價鈾時，當稀釋劑的介電常數愈大時，萃取效果愈差；而 D2EHPA 在非極性的煤油中，萃取效果是很好的，分配比甚至為在氯仿中的十幾倍[9]。以 TBP 在不同稀釋劑中萃取鉅也有相同的趨勢[26]。但並非在所有的系統中，萃取率皆隨著稀釋劑的極性上升而下降。故這樣的說法，並不足以解釋所有的情況。

以三級胺在氯仿-庚烷混合的稀釋劑中萃取琥珀酸時，稀釋劑的極性即與萃取率成正比。當稀釋劑中氯仿的比例提高，琥珀酸的萃取率也隨之提升[13]，因為氯仿的極性較高，與萃合物之間能以氫鍵結合，使萃合物在有機相中的溶解度增加，萃取率因此提升。另一方面，琥珀酸在極性高的氯仿中溶解度較高，因此可能有部分的物理萃取效應[18]。

綜合上述討論，稀釋劑對萃取平衡的影響主要可分為三項：(1) 稀釋劑與萃取劑之間的作用。(2) 萃取錯合物在稀釋劑中的溶解度。(3) 待萃物在稀釋劑中的溶解度。

2-1-4-6 修飾劑的影響

修飾劑的作用在於抑制第三相的生成。修飾劑具有界面活性劑的性質，它同時具有極性及非極性官能基，因而能夠幫助萃取錯合物溶解於稀釋劑中。一般常用的修飾劑為醇類、酚類以及 TBP[16]，這些修飾劑皆具備了中性溶合型萃取劑的特性。雖然醇類及酚類和待萃物之間的氫鍵能較弱，有些學者將之效果歸於較

弱的「物理萃取」範圍，而忽略修飾劑與待萃物之間的化學反應。但不可否認地，修飾劑可能會與待萃物質反應而影響到萃取程序[18]。

修飾劑的加入，亦會改變整體有機相的性質，它可增加惰性稀釋劑的極性，使錯合物的溶解度增加。但一方面修飾劑可能會與萃取劑作用而使其活性官能基被佔據。故加入修飾劑對萃取平衡的影響，可能會有正面幫助或負面抑制等不同的情況，必須視萃取系統不同經過實驗驗證，才能得到準確的結果。

Marinova et al. [27]利用鹼性萃取劑在不同的 pH 值下萃取酒石酸。實驗結果發現，修飾劑的含量對萃取率的影響，會隨著 pH 值不同而改變。例如以 TOA 萃取酒石酸 (tartaric acid) 的系統，在酸度較高的環境下 ($\text{pH}=2.52\pm 0.06$)，修飾劑 n-decanol 的含量增加對萃取率有提升的效果，但在酸度較低的情況 ($\text{pH}=5.01\pm 0.04$) 下，修飾劑的含量對於萃取效果幾乎沒有影響。以四及銨鹽 Aliquat 336 萃取酒石酸，在高酸度的環境下 ($\text{pH}=2.52\pm 0.06$)，萃取率不受稀釋劑影響，但在低酸度的環境下 ($\text{pH}=5.01\pm 0.04$)，稀釋劑卻會抑制酒石酸的萃取反應。故隨著萃取系統的不同，稀釋劑對萃取率的影響趨勢也不同，究竟加入修飾劑對萃取率的影響為何，在不同的條件下無法一語概括[27-29]。

2-2 液膜分離技術

液膜為一種沒有孔洞的液態膜，它具有篩選待分離物質的能力，屬於膜分離程序的一環。與傳統的固態膜分離程序不同的是，液膜分離程序的驅動力不僅僅為待分離物質的濃度梯度，它可利用萃取劑與萃取物之間的化學反應，將待萃物質由低濃度區傳送到高濃度區，稱為泵送效應 (pumping effect)，可達到高度濃縮及分離的效果[1, 30]。

液膜操作 (liquid membrane) 結合了萃取與反萃取兩個程序於一個步驟中，即萃取與反萃取同時進行。液膜最早的研究起使於 1902 年，由 Nernst 及 Riesenfeld 等學者首先提出[1]。初期的液膜研究，常在小型的攪拌槽中進行，如 Fig. 2-6 所示[31]。溶液 1 為含有目標物質的進料溶液，溶液 2 為反萃取溶液，而介於兩者之間的有機相，就如同液態的半透膜，它能让特定的目標物質在進料溶液及反萃取溶液之間傳遞，故該層有機相被稱為「液膜」。而液膜對於目標物質的篩選，就必須依賴萃取劑的對於目標物質的專一性來達成。

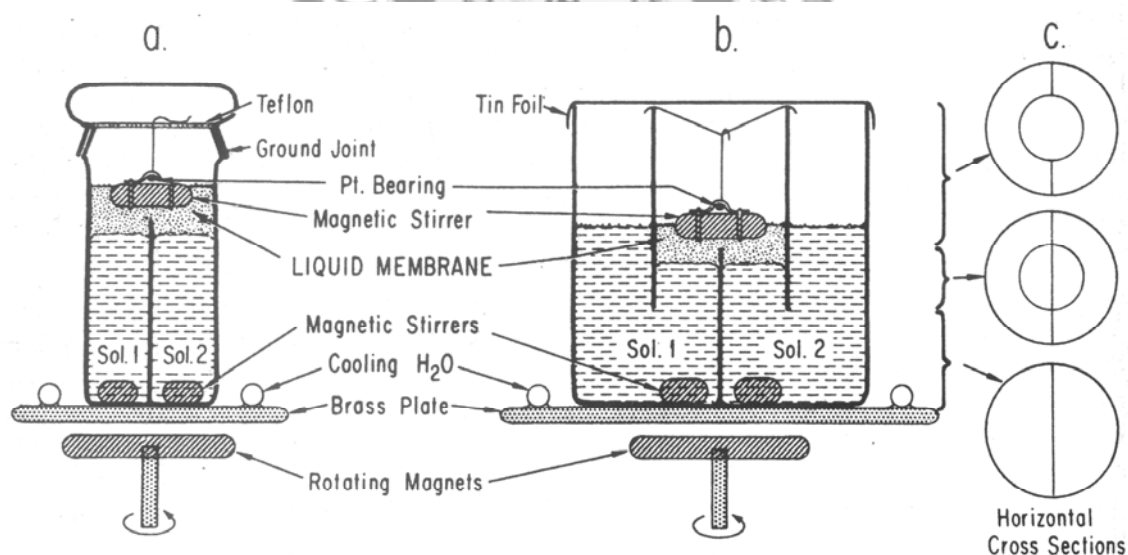


Fig. 2-6 Two types of cells used in the study of liquid membrane.

液膜程序相較於傳統的液-液萃取，優勢在於萃取及反萃取同時進行，故不需很大的萃取劑即可獲得高的萃取效率，因此可使用高選擇性但較昂貴的萃取劑，獲得純度較高的產品[17]。傳統的膜分離程序，如：逆滲透 (reverse osmosis)、

超過濾 (ultrafiltration) 或微過濾 (microfiltration) …… 等等，皆必須施加額外的壓力及給予能量來使目標物質通過濾膜。而相較之下，液膜程序則是靠化學反應來篩選待分離物質，因此不需給予額外能量，耗能較低，且同時能夠利用化學反應來提高對目標物的專一性[1, 2]。

2-2-1 液膜的傳送機制及原理

液膜的傳送機制主要可分為簡單擴散傳送 (diffusive transport) 及載體輔助傳送 (carrier mediated transport) 兩大類。

2-2-1-1 簡單擴散傳送

簡單擴散傳送是靠目標物 (A) 與非目標物 (B) 在膜相中的溶解度不同，以及在液膜中擴散的速率不同，來達到分離的效果。其原理類似 2-1-2 節中所提及的物理萃取。首先進料溶液中的目標物會溶於有機相中，接著擴散至有機相與反萃取相的界面，最後再釋放至反萃取溶液中，如 Fig. 2-7 所示。由於簡單擴散的驅動力為濃度梯度，僅能由高濃度區擴散至低濃度區，故當目標物在各溶液中的濃度達到平衡時，淨擴散速率變為零。因此，簡單擴散僅能達到分離的目標，較難有效地將目標物濃縮。為了能有效地將目標物濃縮，也可在反萃取相中加入特定的物質，使目標物沈澱出來，維持擴散傳送的最大驅動力。例如在廢水中回收金屬離子的程序，可在反萃取溶液中加入還原劑或調整 pH 值，使金屬離子沈澱出來[1, 17]。

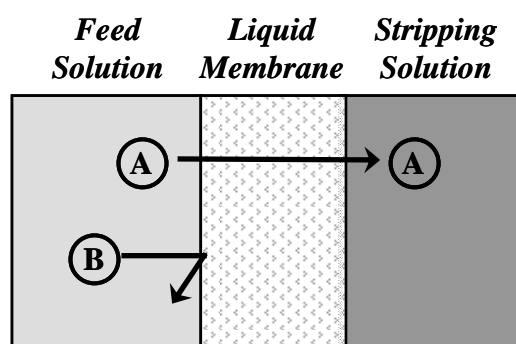


Fig. 2-7 Diffusive transport in liquid membrane. A are target species and B are unwanted species.

2-2-1-2 載體輔助傳送

當膜相對目標物的選擇性不佳，或是目標物在膜相中的溶解度、擴散速率太低時，可在膜相中加入具反應性的有機物，此種有機物可稱為載體 (carrier) 或萃取劑 (extractants)。萃取劑可與目標物質發生化學反應，而將目標物轉移至有機相中。因此萃取劑必須對目標物有好的專一性 (選擇性)、高的負載量且反應速率快，各類萃取劑及選用的準則，詳如 2-1-3-2 節所述。依據萃取劑與目標物質之間的反應不同，載體輔助傳送的機制可分為三類來討論：(1) 簡單載體傳送 (simple carrier transport)。 (2) 共同偶聯傳送 (co-coupled transport)。 (3) 對立偶聯傳送 (counter-coupled transport)。

簡單載體傳送的示意圖如 Fig. 2-8 所示，載體 C 扮演了「傳送催化劑 (transport catalyst)」的角色，載體的加入增加了目標物 A 在膜相中的溶解度、選擇性及質傳速率。反應式如下所示：



傳送過程可分為以下幾個步驟來看：首先，在進料相-膜相的界面，載體 C 與目標物 A 形成錯合物 AC；接著因為濃度梯度驅使錯合物 AC 擴散至反萃取相-膜相的界面，而目標物 A 被釋放至反萃取溶液中；最後，自由的載體 C 再度擴散回進料溶液的界面，與其他的目標物 A 結合，重複這樣的循環傳遞過程。

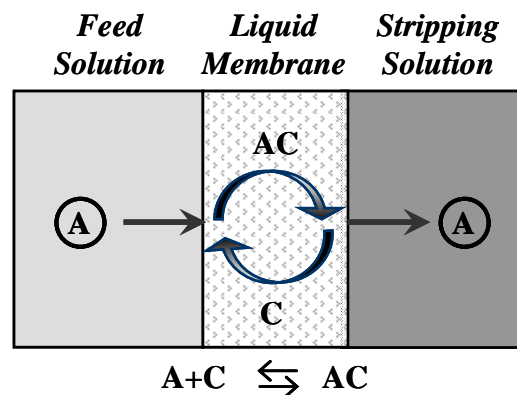


Fig. 2-8 Simple carrier transport. A are target species and C are carries.

簡單載體傳送與簡單擴散傳送有同樣的缺點，就是當目標物的濃度在進料溶液及反萃取溶液中達到平衡時，膜相中的濃度梯度變為零，物質傳遞停止。為了將物目標物從進料溶液中完全分離，必須將溶液經過多次的處理，或在反萃取溶液中將目標物 A 提取出來，使濃度梯度得以維持。例如血液中的血紅素 (hemoglobin) 可當作氧分子的載體，以增加氧分子在血液中的溶解度及傳送速率 [32]：

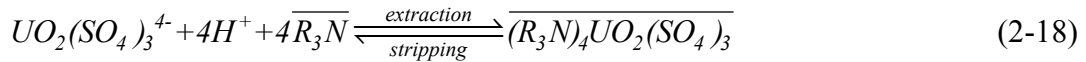


其中 *Hem* 代表血紅素，而上橫線表示該物質存在於血液中。

偶聯傳送 (coupled transport) 所指的是載體 C 在傳送過程中，同時與目標物 A 及溶液中的其他物質 B 結合，因此可以利用物質 B 在進料溶液及反萃取溶液中的濃度差作為驅動力，將目標物 A 由低濃度濃縮至高濃度，此現象可稱為泵送效應 (pumping effect) 或上行傳送 (uphill transport)。一般偶聯傳送可分為共同偶聯傳送及對立偶聯傳送兩種形式 [1, 30, 32]。共同偶聯傳送的特點為目標物 A 與其他物質 B 在液膜中的傳遞方向相同，且載體 C 會同時與 A 及 B 形成錯合物 ABC，一般反應式如下所示：



載體 C 在進料相-膜相的界面同時與目標物 A、其他物質 B 形成錯合物 ABC；接著因為濃度梯度驅使錯合物 ABC 擴散至反萃取相-膜相的界面，在該界面錯合物被反萃取而釋放出 A、B 物質至反萃取溶液中；而自由的載體 C 可擴散回進料相的界面，再度與 A、B 物質行萃取反應，如此不斷循環。詳如 Fig. 2-9 所示。由圖中可知，A、B 兩物質的傳遞方向相同，因此可藉由提升物質 B 在進料溶液中的濃度，給予高濃度梯度，而強迫萃取反應的進行，將目標物 A 從低濃度濃縮至高濃度的反萃取溶液中。在此反應中，物質 B 的濃度梯度就如同一化學的泵 (chemical pump)，使目標物 A 能克服本身的濃度梯度而達到濃縮的目的。由於 A、B 兩物質的電性必須相反，才能與中性載體 C 形成電中性的錯和物，因此在共同偶聯傳送中，載體通常為中性萃取劑或鹼性萃取劑。以三級胺萃取鈾的離子化合物為例：



上橫線表示該物質存在於有機相中。由上式可之，在液膜程序中利用三級胺鹽萃取帶負電的 $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ 時，可降低進料溶液中的 pH 值，使待萃物能分離完全且濃縮至高濃度。

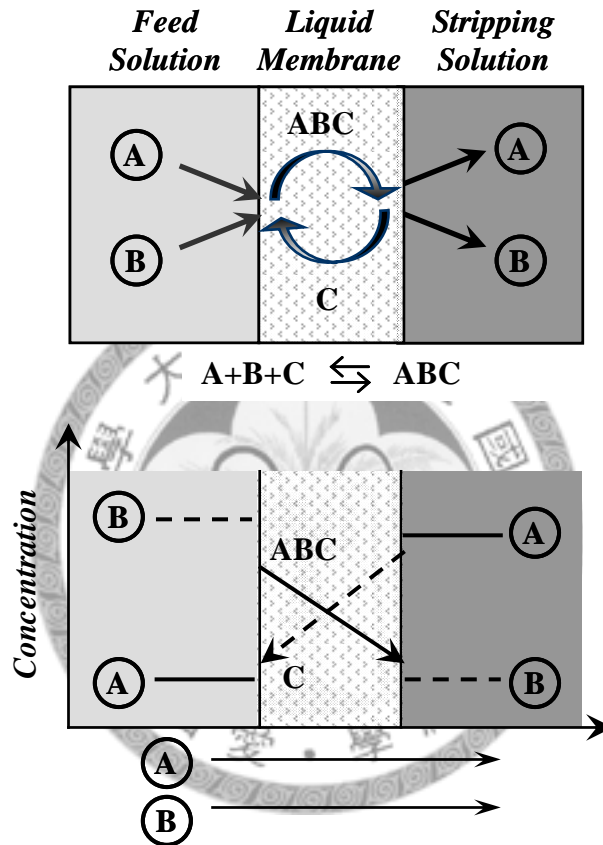


Fig. 2-9 Co-coupled transport. A are target species, B are co-extracted species and C are carriers.

對立偶聯傳送的特點為目標物 A 與其他物質 B 在液膜中以相反的方向傳遞，而載體 C 可分別與物質 A 或 B 形成錯合物 AC 或 BC，反應式如下所示：



由反應式可知，A、B 兩物質競相與載體 C 結合，故為了將目標物 A 完全地由進料溶液濃縮至反萃取溶液中，可將大量的物質 B 置於反萃取溶液中以提高驅動力，詳細的傳送機制如 Fig. 2-10 所示。首先，當目標物 A 與載體 C 形成的錯合物 AC 擴散至反萃取相-膜相的界面時，因為反萃取液中有高濃度的 B，故反應式(2-19)

被強迫向左進行，行反萃取反應。目標物 A 被釋放至反萃取相中，錯合物 BC 形成。接著，高濃度的 BC 擴散至進料相-膜相的界面時，少部分的目標物 A 會取代之物質 B，形成錯合物 AC。只要反萃取溶液中的物質 B 濃度夠高，則膜相中的 AC 在反萃取相-膜相的界面上會持續地被還原為 BC，目標物 A 不斷地由進料相傳遞至反萃取相中，直至物質 B 的濃度梯度不足以還原 AC 為止。由於 A、B 物質競相與載體 C 結合，屬於離子交換機制，故在對立偶聯傳送中分離及濃縮金屬離子時，所使用的載體通常為酸性萃取劑或螯合萃取劑。以酸性萃取劑萃取銅離子為例：



RH 為酸性萃取劑，上橫線表示該物質存在於有機相中。故在上序程序中，僅需降低反萃取溶液中的 pH 值、增加氫離子濃度，則可以提供有力的濃度梯度將銅離子高度濃縮及分離至反萃取溶液中。

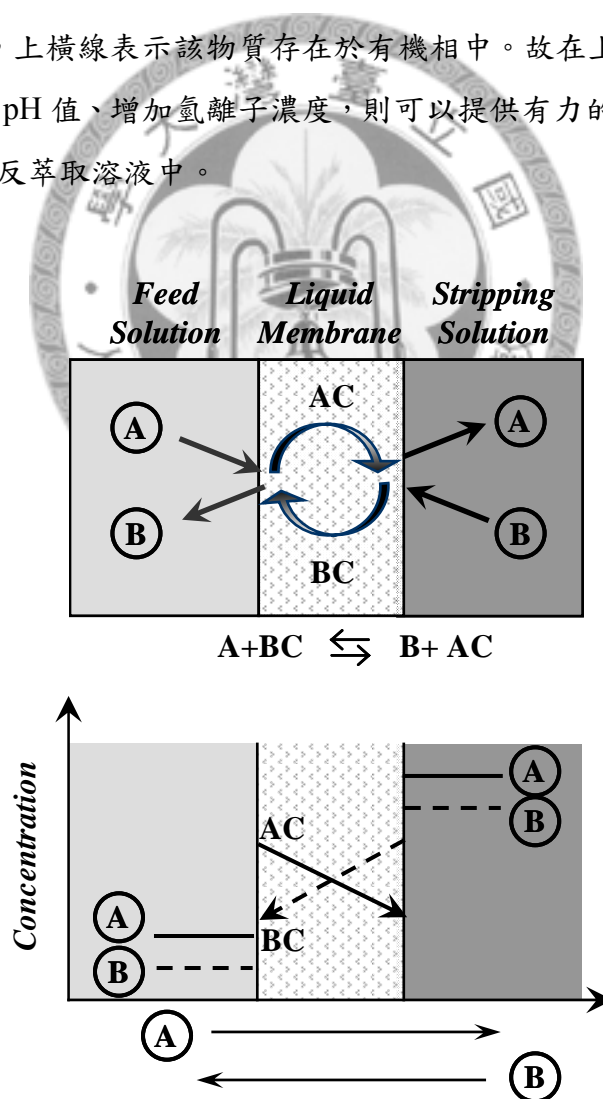


Fig. 2-10 Counter-coupled transport. A are target species, B are co-extracted species and C are carries.

2-2-2 液膜之型式

液膜的形式主要可分為非支撐式液膜 (Unsupported Liquid Membrane) 及支撐式液膜 (Supported Liquid Membrane or Immobilized Liquid Membrane)

2-2-2-1 非支撐式液膜

非支撐式液膜主要的應用為乳化式液膜 (emulsion liquid membrane)，最早在 1986 年由 Norman N. Li 所提出[33]。乳化式液膜可分為「水/油/水」及「油/水/油」兩種形式。以「水/油/水」為例，製作方式為先將不互溶的有機相及反萃取相充分攪拌使形成油包水的乳化液滴，再將乳化液滴輸送至進料溶液中（又稱連續相 continuous phase 或供給相 donor phase），如此一來就形成了進料相包有機相、而有機相內包反萃取相的乳化式液膜，詳細程序如 Fig. 2-11 所示。在此萃取程序中，油相扮演了半透膜的角色，將外層進料溶液中的目標物萃取並釋放至內層的反萃取溶液中，達到分離及濃縮目標物的目的，如 Fig. 2-12 所示。乳化式液膜的膜相，在操作過程中必須保持穩定的乳化狀態，避免膜相破裂而造成內外溶液的交互污染。

膜相的成份，一般包含了：萃取劑、稀釋劑及界面活性劑。萃取劑必須對待萃物質有很好的專一性及高的負載率，其選擇準則與液液萃取中的準則一致。但由於在液膜操作中，反萃取不斷的進行使自由的萃取劑不斷地被釋放，萃取劑的濃度及用量可相對地減少，因此在價格選擇上有較大的空間。而在乳化式液膜中，特別需注意稀釋劑的黏度必須適當，才能維持膜相的機械強度，避免油膜破裂。界面活性劑（乳化劑）的添加能夠降低界面張力，使乳化液滴能穩定的形成，提高液膜的穩定性，故此成份在乳化式液膜中為不可缺少的。同時在選擇界面活性劑時，必須確保它有小的溶漲率[17]。而乳化劑在油水中的溶解度不同也會影響乳化液滴的形式，通常乳化劑溶解度較佳的為連續相 (Bancroft's Rule)。以「水/油/水」液膜為例，乳化劑在有機相中溶解度較高，因此將有機溶液與反萃取溶液相混合可得油包水乳化液滴，在將之輸送至進料溶液中，即可得「水/油/水」液膜[1]。

當反應完成後，停止反應槽的攪拌器，進料溶液會和「有機相內包反萃取相」的乳化層分相，再將乳化層加以化學或物理的方式破乳，則可取得內層的反萃取

溶液。化學的破乳法為加入破乳劑，而物理破乳法則是以離心、加熱或是施以高壓靜電將液膜打破，而取得內層的反萃取溶液[1, 17]。

乳化式液膜主要的優點為：(1) 單位體積下，可提供約 $1000\sim 3000\text{ m}^2/\text{m}^3$ 的膜面積，可供反應的膜面積非常大。(2) 進料溶液與反萃取溶液的體積比大，可將目標物質高度濃縮。但乳化式液膜存在製乳、破乳技術若不夠完善的問題，且膜相的溶漲及攪拌易導致液膜破裂，在實際應用上仍有障礙需要克服[17]。

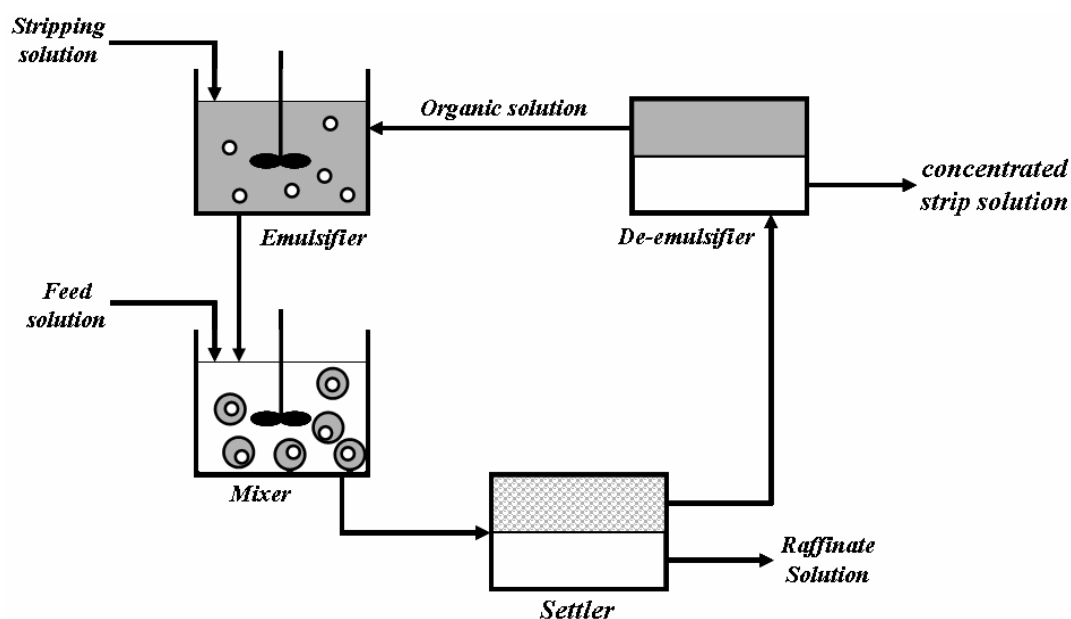


Fig. 2-11 Flow diagram of a emulsion liquid membrane process.

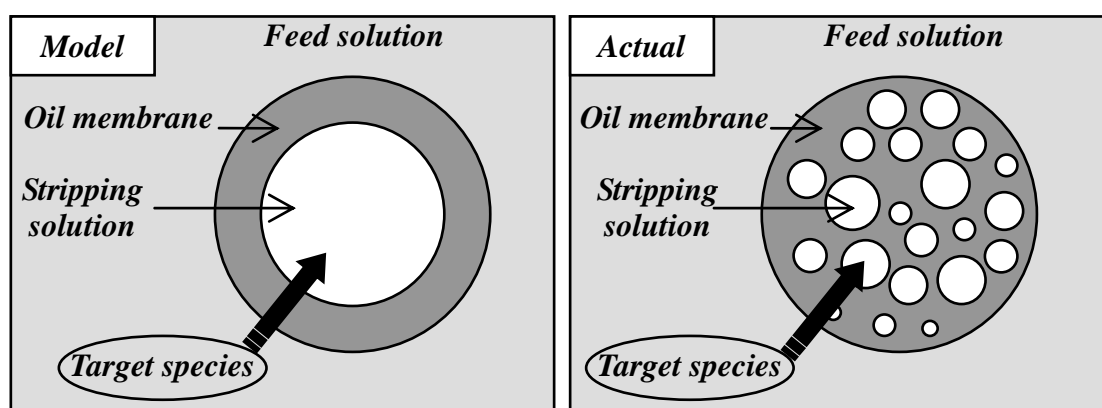


Fig. 2-12 Enlarged views of the emulsion liquid membrane.

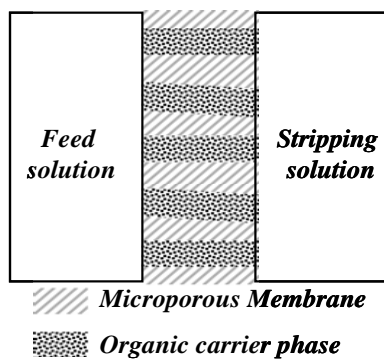
2-2-2-2 支撐式液膜

支撐式液膜 (Supported Liquid Membrane, SLM) 顧名思義，是由液膜相及支撐體所組成。膜相通常含有稀釋劑、萃取劑及修試劑 (視情況需要)，各項成份的選擇準則與乳化式液膜及液液萃取中的條件相似，本章節不再贅述。而支撐體可為多孔性的固體薄膜，例如聚丙烯和聚四氟乙烯等高分子所製成的微孔薄膜，為常用的支撐體[17]。液態的膜相填充在多孔性固態薄膜的孔隙中，即形成了支撐式液膜。

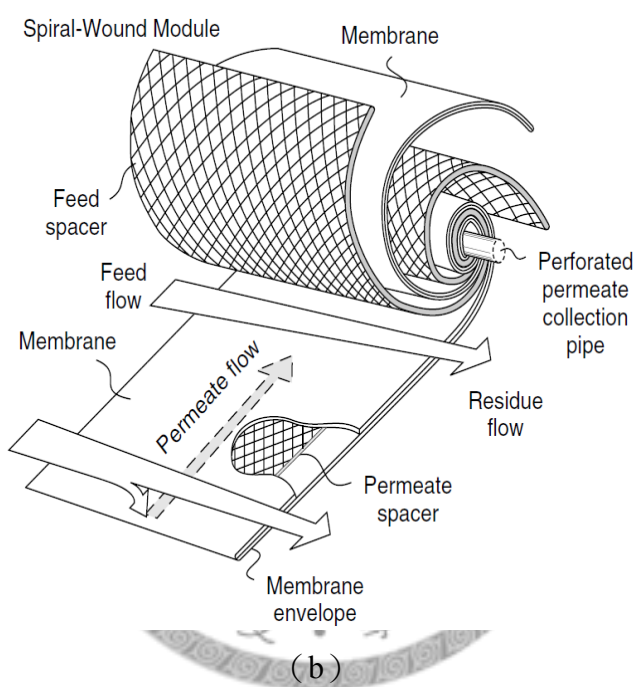
支撐式液膜常見的形式有平版式 (flat-sheet)、螺旋式管柱 (spiral wound module) 及中空纖維膜組 (Hollow fiber module) 等數種，如 Fig. 2-13 [34]所示：

- (a) 平版式的優點在於結構簡單，對於理論的研究上較為方便，但單位體積下所能提供反應的膜面積太小，工業使用上必須改為較複雜的多層板架式以符合經濟效益。
- (b) 螺旋式管柱是由支撐膜與網眼隔片重疊捲區而成，此種模組在一般實驗室規模約可提供 0.2~1.0 平方公尺的膜面積，而在工業規模的應用上約可提供 1~2 平方公尺的膜面積[34]。
- (c) 中空纖維模組為管-殼反應器 (shell and tube reactor) 的一種，進料溶液與反萃取溶液分別於反應器的殼端 (shell side) 及管端 (tube side) 流動。反應器中的纖維管由疏水性的多孔薄膜製成，而有機相就包埋在管壁的孔隙中，形成支撐式液膜。殼端與管端的溶液，必須透過膜孔中的有機相傳遞待萃物質。中空纖維模組在實驗室規模下，約可提供 1.0~2.0 平方公尺的膜面積，而在工業規模最高可提供 30~60 平方公尺的膜面積，且佔地面積小，在使用上更提升了經濟效益。

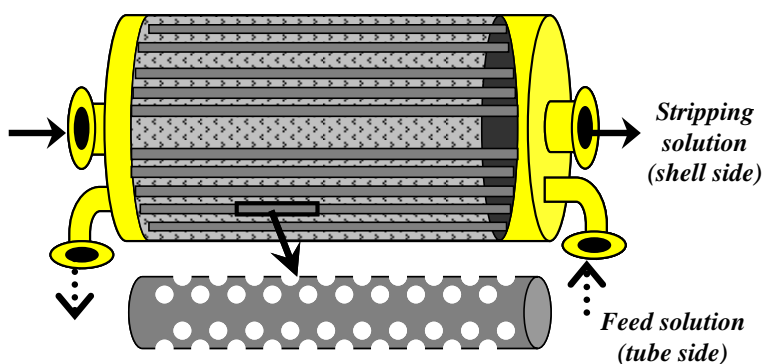
支撐式液膜主要的優點為：(1) 支撐式液膜僅需將有機相通入模組之中，即可將支撐膜的孔隙填滿，形成液膜，操作容易。(2) 無乳化及相分離不易的問題。(3) 相較於液液萃取及乳化式液膜，有機相的用量較少，因此可使用較昂貴的萃取劑。



(a)



(b)



(c)

Fig. 2-13 Different types of the supported liquid membrane. (a) flat-sheet (b) spiral wound module (c) Hollow fiber module.

2-2-3 液膜的不穩定性

儘管液膜程序有許多的優點，但受限於穩定性及使用壽命的問題，在工業界中大規模的應用仍然有限。液膜的不穩定性，主要由下列因素引起[2, 3]：

- (1) 膜相微溶於水相中。
- (2) 劇烈攪拌或流動所引起的剪應力。
- (3) 膜兩側的操作壓差。
- (4) 膜相或支撐體的物理、化學性質改變。
- (5) 進料溶液與反萃取溶液中的離子濃度差異所造成液膜兩側的滲透壓差。
- (6) 有機相或水相因反應而產生沈澱物。

而上述各項因素在液膜操作中所引起的不穩定現象，主要為膜相的流失、液膜破裂和支撐體的膜孔堵塞。針對膜相流失及破裂，在操作過程中，可由液膜的選擇性突然下降、溶液的酸鹼度驟變及溶液體積的變化……等現象來確認[2]。而膜孔的堵塞的現象，可由目標物在液膜中的通量降低來判定[2, 8]。

2-2-3-1 膜相微溶於水相

由於萃取劑、修飾劑和極性較高的稀釋劑會微溶於水相中，在長期操作下會導致膜相的流失甚至破裂。一旦膜相破裂，進料溶液及反萃取溶液會相互接觸、交互污染，使液膜的選擇性完全喪失，造成分離及濃縮的程序失敗。在操作過程中，膜相流失的現象可能發生於程序開始的數十分鐘至數個月之間，視不同的系統而有所不同[2]。Danesi et al. 發現支撐式液膜的壽命隨著酸性萃取劑 D2EHPA 在水相中的溶解度增加而降低[3]；Chiarizia 在鹼性萃取劑的系統中也發現相同的趨勢[35]。有學者嘗試先將水溶液以有機相飽和之，以減少操作時的膜相損失，但改善的幅度有限[2]。

2-2-3-2 劇烈攪拌或流動所引起的剪應力

在「乳化式液膜」中，劇烈的攪拌可能造成乳化液滴的破裂，使進料溶液與反萃取溶液交互污染。在「支撐式液膜」中，由於進料溶液的高速流動會在液膜界面施予一剪應力，使界面處的膜相逐漸乳化而流失[2]。而膜相的乳化程度不僅與萃取劑、稀釋劑的組成有關，也與水相的離子濃度有關。Neplenbroek et al. 由實

驗發現，當水相中的離子濃度愈高時，則水相與有機相所形成的乳化物愈不穩定，同時支撐式液膜的膜相也就愈不易流失[36]；因此液膜的乳化在「進料相-膜相」界面較「反萃相-膜相」界面嚴重，詳如 Fig. 2-14 所示[2]。此外，當進料溶液的流速愈快時，施予液膜界面的剪應力愈大，膜相被乳化的可能性也就愈高。

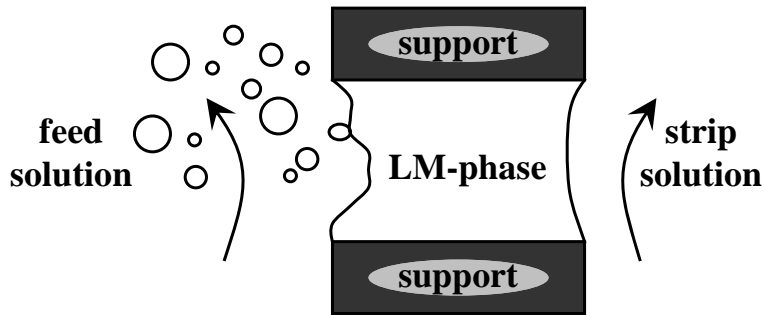


Fig. 2-14 Local deformation of the liquid membrane (LM) in the pores of the support resulting in the formation of emulsion droplets. High salt concentration at strip side, low salt concentration at feed side.

2-2-3-3 液膜兩側的操作壓差

在支撐式液膜的操作中，有時會在溶液端施加壓力，使溶液填滿反應器的腔體。以有機溶液填充在疏水性的膜材中形成支撐式液膜為例，當液膜兩側的壓差過大時，水溶液可能會進入支撐體的孔隙中而將有機相推出膜孔，造成膜相的流失及液膜破裂[2, 3]。若膜孔為一圓柱狀的毛細管，則液膜兩側的臨界壓差 P_c ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$)，可用 Laplace equation 預測：

$$P_c = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r} \quad (2-21)$$

其中 σ 為水相溶液與液膜的界面張力 ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)， r 為支撐膜的孔徑大小，而 θ 為支撐膜孔壁與水相溶液的接觸角。當液膜兩側的壓差大於 P_c 時，則膜孔會被水相溶液潤濕 (wetting) [37]，但一般支撐體的孔洞結構多不為圓柱狀，以雙連續 (bi-continuous) 結構為例，其孔洞形狀不規則，故(2-21)式不完全適用，需加以修正。但由(2-21)式中可看出，液膜所能承受的臨界壓力 P_c 與膜材、膜孔大小及液膜相的性質有關[2, 3]。

2-2-3-4 膜相或支撐體的性質改變

當有機相與進料溶液反應形成錯合物後，可能改變有機相的性質，使有機相與水相的界面張力降低，造成膜相的流失。而在支撐式液膜中，做為支撐體的膜材也可能因為物理性質（如：膜面的粗糙度）或化學性質（如：親疏水性）的改變，使膜材的疏水性下降，膜孔因此易被水相濕潤（wetting），導致膜相流失[2, 3]。

2-2-3-5 液膜兩側的滲透壓差

由於膜相中的萃取劑及修飾劑皆具有界面活性劑的特質，可在有機相中形成水的通路。故當進料溶液與反萃取溶液中的離子濃度有差異而引起滲透壓差時，水分子會透過膜相滲透至離子濃度較高的反萃取相，造成液膜的不穩定現象。Fabiani et al.及 Danesi et al.皆利用支撐式液膜，針對滲透壓差對液膜穩定性的影響做出探討，發現當液膜兩側的滲透壓差增加時，透過液膜傳遞的水量也相對地增加[6, 7]。滲透壓差所造成的水分子傳遞，在「乳化式液膜」中影響較為嚴重；因為一但水分子傳遞至乳化液滴內層的反萃取相中，使得乳化液滴澎潤（swell）、液膜變薄，最後會導致液膜的破裂。而滲透壓差對於「支撐式液膜」的影響較小，雖然水分子滲透至反萃取相中可能造成濃縮的產物被稀釋，但只要水分子在液膜中的透過量遠小於目標物的透過量，則對於回收程序來說影響不大；而水分子的傳遞也並非導致支撐式液膜中膜相澎潤、流失的主因[2]。

2-2-3-6 有機相或水相因反應而產生沈澱物

在支撐式液膜中，若有機相或水相因反應而產生沈澱物，會導致支撐膜的結垢（fouling）及後續的膜孔堵塞（pore-blocking）現象，使目標物的回收及處理速率降低[2]。這些固態或膠狀的沈澱物，與液液萃取中所提及的第三相相同，通常是由萃取劑與目標物所形成的錯合物所組成，當錯合物在膜相中的濃度超過溶解度時即沈澱析出，詳如 2-1-3-3 節所述。Berfer et al.最早在中空纖維膜組中，利用酸性萃取劑回收銅離子及鎂離子，並就第三相的形成對支撐式液膜的影響提出討論；在回收銅離子的過程中，有油溶性的沈澱物在液膜界面產生，而利用掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察中空纖維膜組的型態以及結構，可發現支撐膜的膜孔有堵塞的現象[8]。利用鹼性萃取劑 trilaurylamine（TLA）回收 Cr 離子的系統，在液

液萃取中有很高的萃取率；但有學者在利用支撐式液膜回收 Cr 的程序中，發現萃取速率異常的低，因此將此現象歸咎於錯合物在有機相中的溶解度低而析出，進而造成膜孔堵塞的現象使萃取速率降低[10]。而第三相的形成基本上為溶解度的問題，會受有機相的組成及濃度、進料溶液中溶質的種類及濃度、溫度的影響。可藉由改變上述參數來增加錯合物在有機相中的溶解度，例如升高溫度或在有機相中添加修飾劑，以抑制第三相的生成[9]。

2-2-4 液膜不穩定性的改善

針對 2-2-3 節中所提及的液膜不穩定現象，如：膜相的流失及液膜破裂，可就實驗參數的調整或實驗裝置的修改來改善。在實驗參數的部分，可調整有機相的成分及濃度、調整水相的成分及濃度、改變液體流速、降低操作壓力、選用化學抵抗性 (chemical resistance) 良好的支撐膜……等等，使有機相不易流失，增長液膜的使用壽命及穩定性。而在實驗裝置修改的部分，陸續有學者提出改良式的液膜操作裝置，使液膜的穩定性更加提昇，例如：非分散性溶劑萃取 (Non-Dispersive Solvent Extraction, NDSX)、流動式液膜 (Flowing Liquid Membrane, FLM)、Hollow Fiber Contained Liquid Membrane (HFCLM)、具分散反萃取相之支撐式液膜 (Supported Liquid Membranes with Strip Dispersion, SLMSD) 及支撐式乳化液膜 (Supported Emulsion Liquid Membrane, SELM)。

非分散性溶劑萃取 (Non-Dispersive Solvent Extraction, NDSX) 又稱薄膜萃取 (Membrane Based Solvent Extraction, MBSX) 或無分散溶劑萃取 (Dispersion-Free Solvent Extraction, DFSX)。此法利用支撐式液膜的裝置行溶劑萃取，而支撐膜可為疏水性或親水性材質。以疏水性支撐膜為例，在膜的兩側分別置入有機相及進料相，進料溶液無法滲透及濕潤疏水的支撐膜，但有機相會填滿支撐膜的孔隙而在膜的界面與進料溶液反應；為了維持界面的穩定，在操作過程中進料相的壓力必須高於有機相的壓力，以防止有機相透過膜孔滲入進料相中，但操作時須注意壓差過大會導致膜孔被水相溶液潤濕，如 Fig. 2-15 所示。利用中空纖維模組行薄膜萃取，已被許多學者證實有良好的處理效率及穩定性[38-41]。薄膜萃取相較於傳統的溶劑萃取，優點在於不需將不互溶的兩相加以混合分散，即可使兩溶液在單位體積下獲得很大的接觸面積，此外，此法更省去了等待兩相分層的時間[40]，

同時也改善了乳化的現象。但在此法中，萃取與反萃取步驟需分開操作；雖可使用兩組支撐式液膜裝置同時進行萃取與反萃取反應，但所耗費的成本較高。

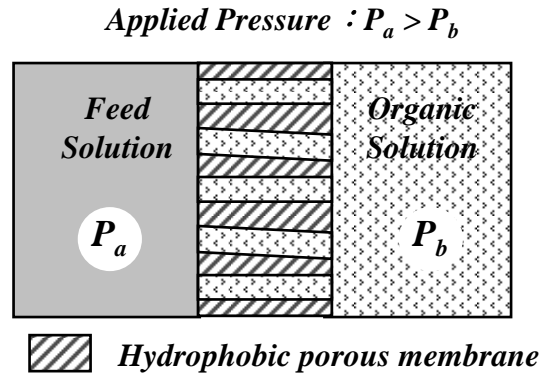


Fig. 2-15 Membrane extraction with hydrophobic porous supports.

流動式液膜 (Flowing Liquid Membrane, FLM) 及包含中空纖維管之支撐式液膜 (Hollow Fiber Contained Liquid Membrane, HFCLM)，結合了薄膜萃取 (MBSX) 及支撐式液膜 (SLM) 的概念，使液膜的穩定性及效率同時提昇。流動式液膜的構造類似平版式液膜，但流道被兩層多孔性的支撐膜分為三道[42]。以疏水性支撐膜所構成的流動式液膜為例，若膜相為有機相，則有機相的流道必須位於進料相及反萃取相之間；有機相會填滿支撐膜的孔洞同時與進料溶液及反萃取溶液接觸並反應，以維持有機相內萃取物質的負載量低，使質傳驅動力提升。為了防止有機相滲漏至水相溶液中，水相的操作壓力必須高於有機相的壓力，但應避免加壓過當導致逆方向的滲漏，詳如 Fig. 2-16 所示。

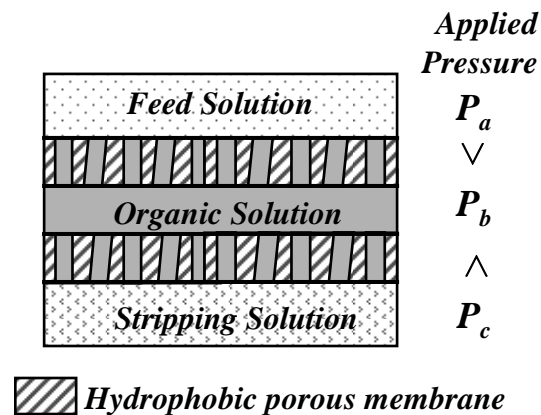


Fig. 2-16 Flowing liquid membrane with hydrophobic porous supports and organic liquid membrane phase.

Hollow Fiber Contained Liquid Membrane (HFCLM) 的操作系統為中空纖維模組，但觀念與流動式液膜 (FLM) 相似，即進料溶液、有機膜相溶液與反萃取溶液在分離的流道中流動，並透過多孔性支撐膜的孔隙相互接觸及反應。HFCLM 的裝置圖如 Fig. 2-17 所示，進料溶液及反萃取溶液分別流經模組中兩組相互獨立的中空纖維管束，而膜相在模組的殼端流動；意即目標物質會先透過膜孔，由反應器的管端被萃取至殼端，接著再由殼端被反萃取至管端的反萃取溶液中[43]。若支撐膜為疏水性材質，則有機相會填滿支撐體的膜孔進而與水相溶液反應，此時水相的操作壓力需高過有機相的壓力，以防止有機相滲漏至水溶液中造成操作系統的不穩定。HFCLM 及 FLM 具備了薄膜萃取 (MBSX) 的穩定性，就算支撐膜孔隙內的膜相稍有流失，也能立即由膜側的溶液中填補[44]；此外，這兩種型式的液膜也具備了高驅動力，能將待萃物質濃縮至高濃度。但 HFCLM 的缺點為在現有的模組中，液膜的厚度受限於殼端 (shell side) 的體積，因此液膜厚度較厚，若目標物在有液膜中的質傳阻力大，HFCLM 可能使處理效率下降[44]。

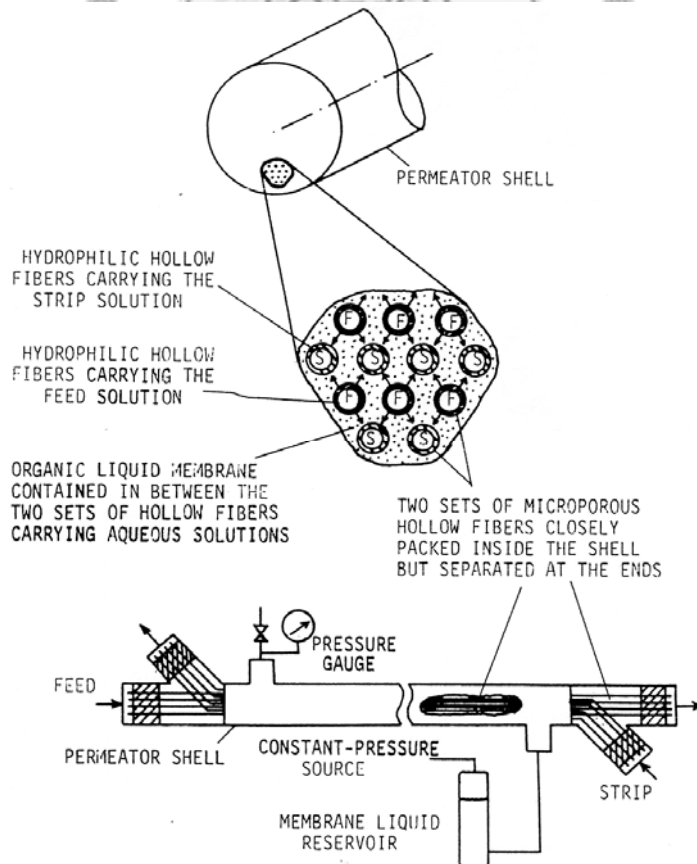


Fig. 2-17 Structure and flow schematic in a hollow fiber contained liquid membrane.

為了使液膜的操作更簡便，經濟效益更高，同時也能兼具良好的穩定性，有學者提出了具分散反萃取相之支撐式液膜（Supported Liquid Membranes with Strip Dispersion, SLMSD）及支撐式乳化液膜（Supported Emulsion Liquid Membrane, SELM），此兩種液膜操作皆使用傳統的中空纖維模組。具分散反萃取相之支撐式液膜（SLMSD）的示意圖如 Fig. 2-18 所示，進料溶液被輸送至模組的管端（tube side），而反萃取溶液在模組外經由攪拌器均勻分散於具有萃取劑的有機溶液中，接著此油水分散相（water-in-oil dispersion）被輸送至模組的殼端（shell side）。在殼端油相為連續相，會濕潤支撐膜的孔洞與進料溶液接觸行萃取反應，而反萃取溶液為分散相，持續地與有機相行反萃取反應，使有機相中目標物的負載量低，以維持萃取系統的高驅動力。在此操作系統中，需在進料相施予一操作壓力，以防止有機相透過膜孔滲漏至進料溶液中；而反萃取液以直徑約 80~800 微米的液滴狀分散在有機相中，此液滴直徑遠大於支撐膜的孔徑大小（約為 0.03 微米），且加上支撐膜為疏水材質，故反萃取溶液不會透過膜孔滲透至進料溶液中，操作系統穩定[4, 5]。支撐式乳化液膜（Supported Emulsion Liquid Membrane, SELM）的操作原理與具分散反萃取相之支撐式液膜（SLMSD）基本相同，但進料溶液在殼端（shell side）輸送，而有機溶液與反萃取溶液所組成的分散相則在管端（tube side）輸送，故需在殼端加壓以防止有機溶液滲透至進料溶液中。

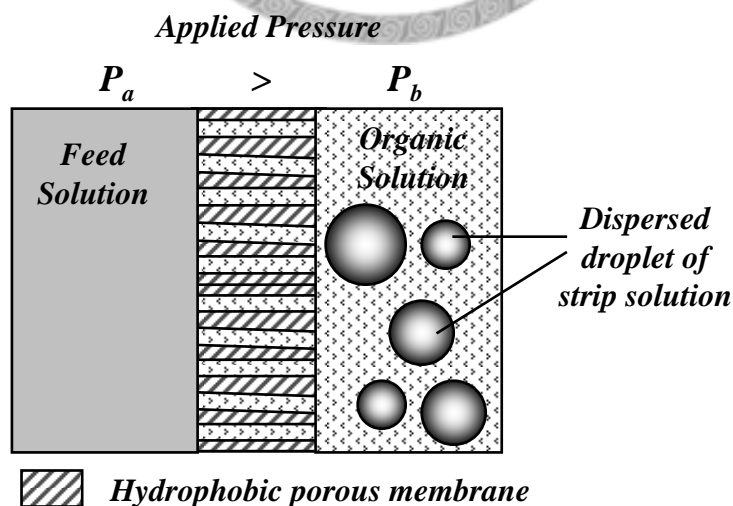


Fig. 2-18 Supported liquid membranes with strip dispersion (SLMSD) with hydrophobic porous supports and organic liquid membrane phase.

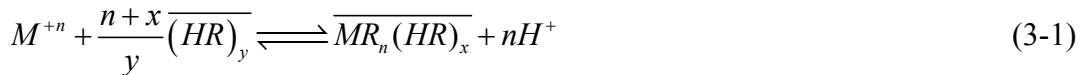
而在 SELM 中，反萃取液滴約以直徑 1~10 微米的尺寸分散在有機相中，遠大於支撐膜孔徑，故反萃取相不易透過疏水性的膜孔滲透至進料溶液中[44, 45]。具分散反萃取相之支撐式液膜(SLMSD)及支撐式乳化液膜(SELM)相較於 Hollow Fiber Contained Liquid Membrane (HFCLM)，因為反萃相直接分散於有機相中，加速了反萃取速率，進而解決了 HFCLM 中液膜厚度太厚的缺點，提升了整體的效率[44]；且在此兩種系統中，反萃取溶液的體積可視需求調降，因此可獲得濃度更高的目標物。因此具分散反萃取相之支撐式液膜 (SLMSD) 及支撐式乳化液膜 (SELM) 的系統不僅具備了高穩定性，更具備了高處理效率與可將目標物高度濃縮的優點。



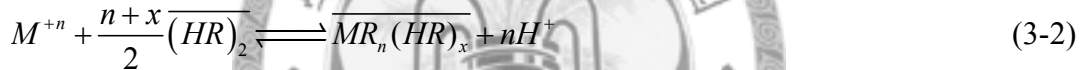
第三章 實驗理論

3-1 萃取平衡

本研究使用酸性萃取劑-二(2-乙基己基)磷酸 (D2EHPA) 由溶液中回收銻離子。而酸性萃取劑之萃取機制為陽離子交換機理，反應主要可由下式表示：



其中 M^{+n} 為金屬離子或金屬離子與溶液中其他離子所形成之帶正電基團； HR 代表酸性萃取劑 D2EHPA，而萃取劑在有機溶液中以 y 聚體的形式存在； $\overline{MR}_n(HR)_x$ 代表萃取劑與待萃物所形成之錯合物；而上橫線表示該物存在於有機相中。由於 D2EHPA 在非極性溶液中多以二聚體形式存在[46]，即 $y=2$ ，故(3-1)式可改寫為：



而 D2EHPA 與銻離子結合之形式，在金屬離子及萃取劑濃度不同的情況下，各學者持有不同的看法[47]，故本研究僅以(3-2)式的通式來討論之。上式之平衡常數可表示為：

$$K_{eq} = \frac{[\overline{MR}_n(HR)_x][H^+]^n}{[M^{+n}][\overline{(HR)}_2]^{\frac{n+x}{2}}} \quad (3-3)$$

又分配係數 D 的定義為目標溶質（不論各種化學形式）在有機相中總濃度和在水相中總濃度的比值，可表示為：

$$D = \frac{[\overline{MR}_n(HR)_x]}{[M^{+n}]} \quad (3-4)$$

因此我們可將分配係數代入平衡常數中，將之改寫為：

$$K_{eq} = \frac{[\overline{MR}_n(HR)_x][H^+]^n}{[M^{+n}][\overline{(HR)}_2]^{\frac{n+x}{2}}} = D \frac{[H^+]^n}{[\overline{(HR)}_2]^{\frac{n+x}{2}}} \quad (3-5)$$

將上式取對數後可得

$$\log(D) = \frac{n+x}{2} \log\left(\overline{[(HR)_2]}\right) + \log(K_{eq}) - n \log([H^+]) \quad (3-6)$$

在恆溫操作下 (K_{eq} 為定值)，我們可改變萃取劑的濃度，量測金屬離子萃取量而求得相對應的分配係數 D 。當進料溶液中的待萃物濃度遠小於萃取劑濃度時，則萃取平衡前後的萃取劑濃度 $\overline{[(HR)_2]}$ 可視為不變，且進料溶液的 pH 值變化不大。此時我們可利用實驗結果配合(3-6)式，將 $\log(D)$ 對 $\log\left(\overline{[(HR)_2]}\right)$ 做圖，而求得 $n+x$ 值。由於已知進料溶液中待萃物的價數及型態，故可由 n 值再推得 x 值。

由(3-1)式中，我們可知進料溶液濃度、萃取劑濃度、有機相中錯合物濃度及 pH 值對萃取平衡的影響。當萃取劑與待萃物所形成之錯合物 $MR_n(HR)_x$ 與高濃度之氫離子接觸時，氫離子會取代金屬與萃取劑結合，而將金屬離子釋放至溶液中，同時使萃取劑更新。故使用酸性萃取劑時，萃取操作應在低酸度的溶液中進行，而反萃取操作應在高酸度的溶液中進行。



第四章 實驗方法

4-1 設備及儀器

1. 原子吸收光譜儀(Atomic absorption spectrophotometer, AAS) : GBC 906 , GBC , Australia , 汎泰儀器有限公司代理
2. 中空纖維膜組(Hollow fiber contactors) : Liqui-Cel[®] Extra-Flow 2.5 x 8(X-50 fiber, surface area=1.4 m², porosity=40 % , polypropylene membrane, Viton seal) , Membrana-Charlotte , USA 微電腦 pH 控制器(Microprocessor pH controller) : PC-3030A , 上泰儀器股份有限公司 , Taiwan
3. 微電腦 pH 控制器(Microprocessor pH controller) : PC-3030A , 上泰儀器股份有限公司 , Taiwan
4. 低溫恆溫循環水槽(Cooling Circulator) : B401D , 一升科技股份有限公司 , Taiwan
5. 直流攪拌器(Mixer) : SS-NZ-1000 , EYELA , Japan
6. 超音波洗淨機(Ultrasonic Cleaners) : D-150H , 華夏科技股份有限公司 , Taiwan
7. 十五點可沈浸式磁石攪拌器(15-watt immersible stirrers with fixed wattage) : 適用溫度範圍 : 0-50°C in water , Cole-parmer , USA
8. 蠕動幫浦(Tubing Pump) : L/S[®] Easy-Load[®] Pump Head and L/S[®] Variable-Speed Modular drives , Cole-parmer , USA
9. 蠕動管(Pump Tubing) : Tygon[®] chemical and Viton[®] , Cole-parmer , USA
10. 電子天平(Precision electronic balance) : HR120 , A & D , USA
11. 流量計(Flow meter) : 邁先生物科技顧問股份有限公司 , Taiwan
12. 壓力計(Pressure) : P822 , winters , Canada
13. 可調式微量吸管(Micropipettes) : model 1-10, 10-100, 20-200, 100-1000, 1000-5000 , BOECO , Germany

14. 分液漏斗：宏惇有限公司

15. side by side cell：毅信玻璃儀器企業社

16. polypropylene 薄膜：plain，0.1 micron，142mm，Catalog No.:M01WP14225，
Material No.：1222103，Osmonics inc.，USA

17. 掃瞄式電子顯微鏡：S-4800，Hitachi High-Technology Corporation



4-2 實驗藥品

1. 硫酸銦(indium sulfate) $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$: Assay: $\geq 98\%$, Product No.:334073 , Aldrich , USA
2. 硝酸銦 (indium nitrate hydrate) $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: Assay:99.9% , Product No.:326135 , Aldrich , USA
3. 十二醇(1-Dodecanol) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$: Assay: $\geq 98\%$, Product No.:803462 , Merck , Germany
4. 二(2-乙基己基)磷酸(Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid or Bis(2-ethylhexyl) phosphate) D2EHPA or HDEHP : Assay: $\geq 95\%$, Product No.:814181 , Merck , Germany
5. pH 標準溶液：上泰儀器股份有限公司
6. 鹽酸(Hydrochloric acid) HCl : 純度: 37% , Product No.:100317 , Merck , Germany
7. 硝酸(nitric acid) HNO_3 : 純度: 65% , Product No.:100456 , Merck , Germany
8. 銦離子標準液(Indium standard solution) : Product No. : 119504 , Merck , Germany
9. Isopar-L (Synthetic Isoparaffin) : ExxonMobil Chemical
10. 異丙醇 (2-Propanol) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$: Extra Pure , Product No. : 88393 , 聯工化學 , Taiwan
11. 丙酮 (Acetone) CH_3COCH_3 : Technical Grade , Taiwan
12. 草酸(Oxalic acid) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: Product No. : 33506 , Riedel-de-Haën , USA
13. 去離子水：自製

4-3 實驗步驟

4-3-1 具分散反萃取相之支撐式液膜

1. 溶液配製

--金屬離子回收之實驗

- (1) 進料溶液：將硫酸銅（200 ppm）及草酸（2 wt%）依所需濃度秤重，並溶於去離子水中，總體積視不同需求而定。
- (2) 有機溶液：將萃取劑 D2EHPA（0.2 M ~ 1 M）及修飾劑 1-dodecanol（2 vol%）依所需濃度量取體積，溶於稀釋劑 Isopar-L 中，總體積視不同需求而定。
- (3) 反萃取溶液：將濃鹽酸以去離子水稀釋至所需濃度（5 M），體積視不同需求而定。

--水傳遞速率測定之實驗

- (1) 進料溶液：去離子水，總體積視不同需求而定。
- (2) 有機溶液：將萃取劑 D2EHPA 及修試劑 1-dodecanol 依所需濃度量取體積，溶於稀釋劑 Isopar-L 中，總體積視不同需求而定。
- (3) 反萃取溶液：將濃鹽酸以去離子水稀釋至所需濃度（5 M），並加入約 3000 ppm 之銅離子，體積視不同需求而定。

2. 利用中空纖維模組回收金屬離子

實驗裝置如 Fig. 4-1 所示，詳細的操作步驟如下：

- (1) 將進料溶液置於進料槽中，以攪拌器攪拌，使濃度均勻。有機溶液及反萃取溶液置於分散反萃取槽中，以攪拌器以 300 rpm 的轉速攪拌，使反萃取溶液以液滴型態均勻分散於有機溶液中。控制溫度為 25 °C，
- (2) 開啟蠕動幫浦將進料溶液以 1 L/min 的流速輸送進入中空纖維模組的管端 (tube side)，而模組在操作中為直立式，進料溶液的流向為下進上出。由於中空纖維管為疏水的 polypropylene 材質，故待進料溶液填滿管端而流出後，於管端施加約 5 psi 的壓力，以防止有機溶液滲透至進料溶液中。
- (3) 將有機相與反萃取相之分散液以 1 L/min 的流速輸送至模組的殼端 (shell

side)，流向為上進下出而與進料溶液相反 (counter-current flow)。待進料相與有機相於薄膜之介接觸時，開始計時。

- (4) 每隔一段時間取定量的進料溶液及反萃取相溶液，將其稀釋至適當的倍率，以 AAS 測量銅離子的濃度。

3. 中空纖維膜之清洗

- (1) 實驗結束後，將進料溶液及分散反萃取溶液輸送出中空纖維膜。
- (2) 在管端及殼端分別通入 500 ml 去離子水及異丙醇，使殘留溶液流出中空纖維模組。
- (3) 將約 1000 mL 之異丙醇反覆循環輸送至模組之管端及殼端，約 30 min，以清洗薄膜。
- (4) 待清洗完畢，以大量的去離子水流經內管及外管，使異丙醇流出中空纖維膜。
- (5) 最後以高壓空氣通過薄膜，使薄膜保持乾燥。

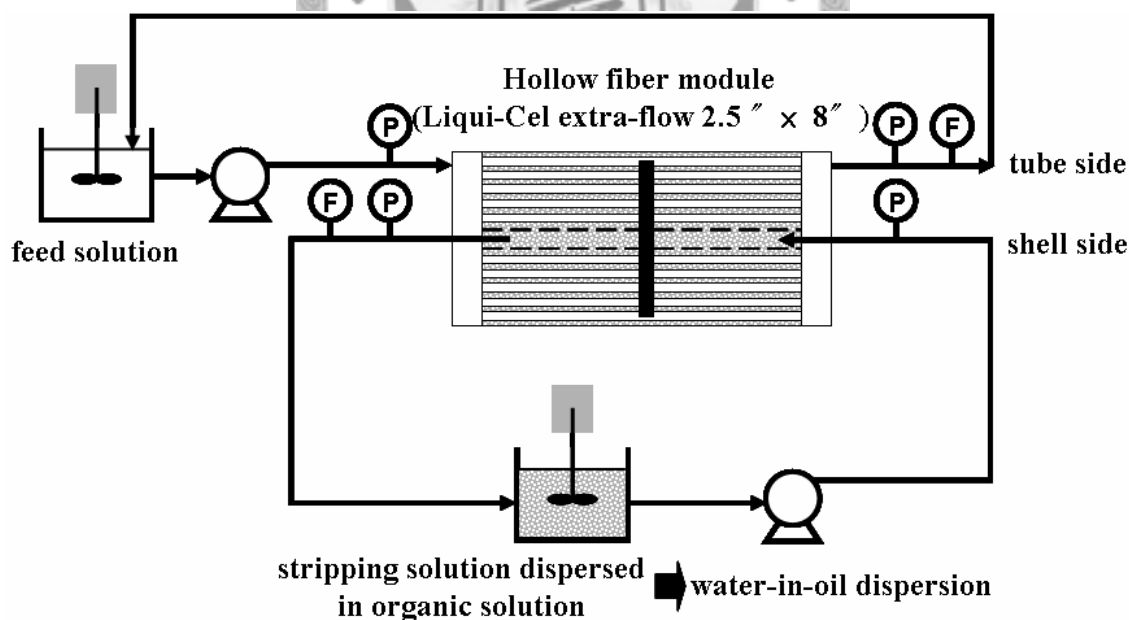


Fig. 4-1 A schematic diagram of supported liquid membrane with strip dispersion.

4-3-2 第三相所造成之膜結垢研究

1. 溶液配製

- (1) 進料溶液：將鈾離子依所需濃度溶於去離子水中，總體積視不同需求而定。並以 HNO_3 或 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 調整 pH 值為 0.9~1.0。
- (2) 有機溶液：將萃取劑 D2EHPA (0.05 M ~ 1.45 M) 及修試劑 1-dodecanol 依所需濃度量取體積，溶於稀釋劑 Isopar-L 中，總體積視不同需求而定。

2. 利用 side-by-side cell 觀察膜之結垢

實驗裝置如 Fig. 4-2 所示。side-by-side cell 是由兩個玻璃腔體及了一張 polypropylene 薄膜所組成。詳細的操作步驟如下：

- (1) 將兩顆攪拌磁石分別放入玻璃腔體中，再將 polypropylene 薄膜置於兩腔體的接口以將兩腔體分隔。夾緊兩玻璃腔體使之密合。
- (2) 將進料溶液置於由上方開口置入一側之玻璃腔體中，並加壓以防止有機溶液滲透至進料溶液中。控制溫度為 25°C 。
- (3) 將有機溶液及反萃取溶液由上方開口置入另一側之玻璃腔體中，磁石以 500 rpm 攪拌使反萃取液滴分散均勻。控制溫度為 25°C 。開始計時。
- (4) 待反應完成後，將 polypropylene 薄膜取出晾乾。
- (5) 以 SEM 觀察薄膜之堵塞及結垢情況。

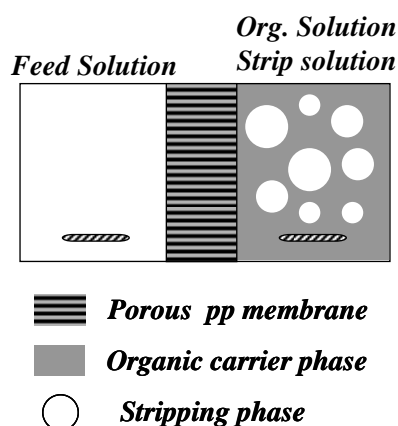


Fig. 4-2 A schematic diagram of side-by-side cell.

第五章 結果與討論

5-1 第三相對支撐式液膜穩定性之影響

第三相為萃取劑與待萃物所形成之錯合物，形成的原因為該錯合物於有機相中之含量超過其溶解度，因而沈澱析出。第三相的形成在支撐式液膜中，將造成支撐膜的結垢（fouling）及後續的膜孔堵塞（pore-blocking）現象，進而導致待萃物質的回收及處理效率降低[2]。本章節中，將針對第三相對支撐式液膜穩定性的影響加以討論，並探討第三相之生成機制，以期能找出合適之操作條件以提升支撐式液膜的穩定性。

5-1-1 第三相對支撐式液膜金屬離子回收程序之影響

第三相之生成在液液萃取中較為常見。當萃取劑與金屬離子形成之錯合物濃度超過有機相對它之溶解能力時，錯合物即析出成為第二層有機相，其比重通常介於下層水相與上層有機相之間，亦稱為第三相。於液膜操作中，由於萃取與反萃取反應同時進行，故有機相中錯合物之累積量較低，且第三相之生成不若液-液萃取般容易觀察到，因此文獻中較少針對此部分做討論。

本研究於支撐式液膜中，利用酸性萃取劑 D2EHPA 於高濃度之硝酸鈾溶液（約含 5,000~10,000 ppm 鈾離子）中進行大規模、長時間之金屬離子回收程序時，會於溶液中發現白色沈澱物，此白色沈澱物隨著時間而累積，最終將造成中空纖維模組之管端（tube side）堵塞、管端之壓降驟增，導致回收程序被迫終止。我們將此白色沈澱物浸泡於鹽酸中，發現白色沈澱物轉變為透明之有機相，同時有高濃度之鈾離子被反萃取至鹽酸溶液中，詳如 Fig. 5-1 所示，因此推斷本研究系統所觀察到的白色沈澱物即為萃取劑與金屬離子所組成之錯合物，因於有機相中濃度過高而析出成為第三相。

第三相的形成對於支撐式液膜造成的影響，主要在於支撐膜的結垢（fouling）及膜孔堵塞（pore-blocking），造成處理效率降低，而此現象可藉由目標物在液膜中之質傳通量降低來判定。我們嘗試以 0.6 M D2EHPA 處理不同濃度的硝酸鈾溶

液，當進料濃度由 200 pp 提升至 10,000 ppm 時，銦離子透過液膜傳送的透過係數 (permeability) 卻反而降低了 1~2 個數量級；且於 10,000 ppm 之系統中，可明顯

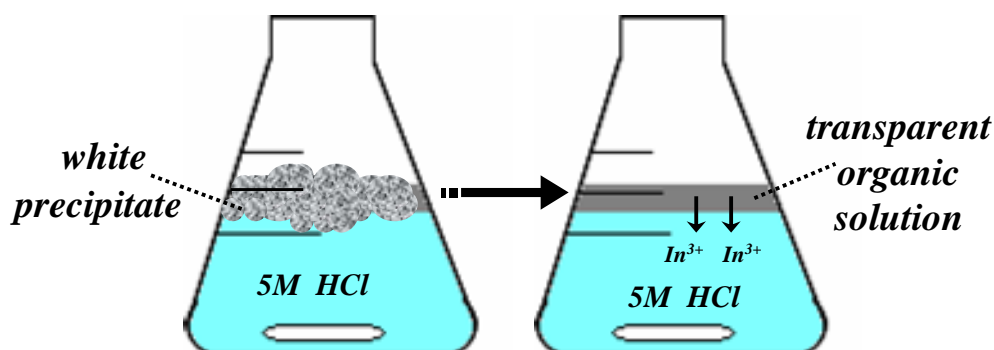


Fig. 5-1 White precipitate (third phase) dissolved in hydrogen chloride.

觀察到待萃物的透過係數隨著操作時間增長而降低。此現象可說明，當進料溶液的濃度較高時，金屬離子被萃取進入液膜的通量相對較大，造成有機相中金屬-萃取劑所組成之錯合物濃度達飽和，因此形成第三相而阻塞膜孔造成透過係數降低，而此現象在高濃度系統較低濃度系統更為嚴重。而當第三相的沈積過於嚴重時，影響的不僅僅為溶液的回收效率，更可能阻塞中空纖維模組的管端 (tube side)，使進料溶液難以輸送進入模組中；且中空纖維的堵塞會使導致管內的壓降驟增，有機相因此可透過疏水之支撐膜滲漏至進料溶液中，使操作程序失敗。

由於本研究之重點在於探討第三相所形成之膜結垢現象，故將以 side-by-side cell 為主要實驗裝置，搭配掃瞄式電子顯微鏡 (SEM) 觀察膜結垢之情況。side-by-side cell 是由兩個玻璃腔體及了一張多孔性 polypropylene 薄膜所組成，玻璃腔體外層有控溫夾層，如 Fig. 5-2 所示。兩腔體中將分別置入進料溶液及有機相-反萃取相之混合分散液，以模擬液膜於中空纖維模組中之操作情況，並藉由 polypropylene 薄膜之結垢情況去類比及推測中空纖維管之結垢情況。首先為了觀察支撐膜之堵塞情形，我們以高濃度之硝酸銦進料溶液 (10,000 ppm In^{3+} , pH=0.9) 及高濃度之萃取劑 (1.45M D2EHPA) 為操作條件，且不置入反萃取液使堵塞情況嚴重而易於觀察。實驗前後之 polypropylene 支撐膜分別如 Fig. 5-3 及 Fig. 5-4 所示。經過九天的 side-by-side cell 液膜操作後，支撐膜結垢情況嚴重，由於接近表面之膜孔孔徑較小，故截面圖顯示接近表面之膜孔幾乎完全堵塞。又因為實驗後之膜表面已被第三相覆蓋，故 Fig. 5-4 (a)(b) 所顯示之表面孔洞極可能為沈積物之形

態，而非原始之支撐膜孔。由此可見於高濃度之操作系統中，金屬離子於有機相中累積量過高所造成的膜結垢現象，勢必會影響到有效之膜面積而降低回收效率。

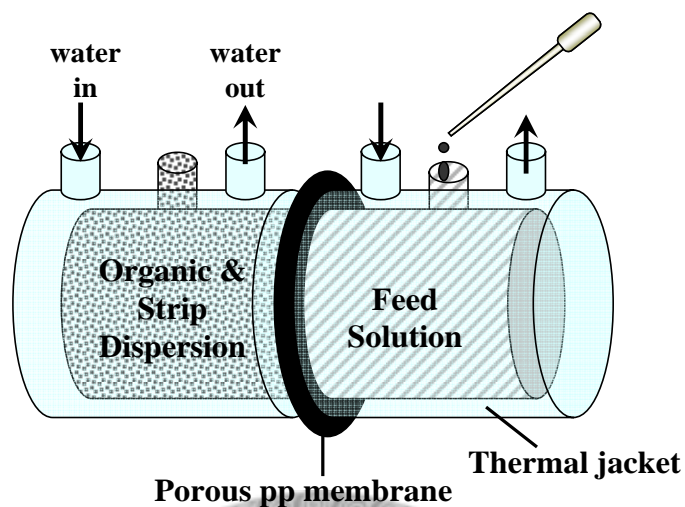


Fig. 5-2 schematic diagram of side-by-side cells.

針對第三相對支撐式液膜穩定性之影響亦有學者提出討論。Berfer et al.[8]於中空纖維模組中行支撐式液膜操作，利用酸性萃取劑 HDTMPP (Bis-trimethylpentylphosphinic acid) 溶於甲苯中以回收銅離子。該學者發現在進料溶液為低濃度之系統中，金屬離子透過液膜的通量，會隨著進料溶液銅中離子的濃度增加而上升；但當銅離子濃度高於 1.0 M (約為 63500 ppm) 時，銅離子透過液膜的通量達到上限，同時於進料相-液膜相的界面上觀察到白色的沈澱物。故推測在進料溶液濃度較高時，有機相被銅離子飽和，導致沈澱物的產生使膜孔阻塞、離子傳遞受阻。此現象與本實驗之情況吻合，故可知第三相的生成對於支撐式液膜穩定性的影響不容小覷。於下一章節中，我們將就第三相之生成機制做探討，以幫助我們找出合適之操作條件並提升支撐式液膜的穩定性。

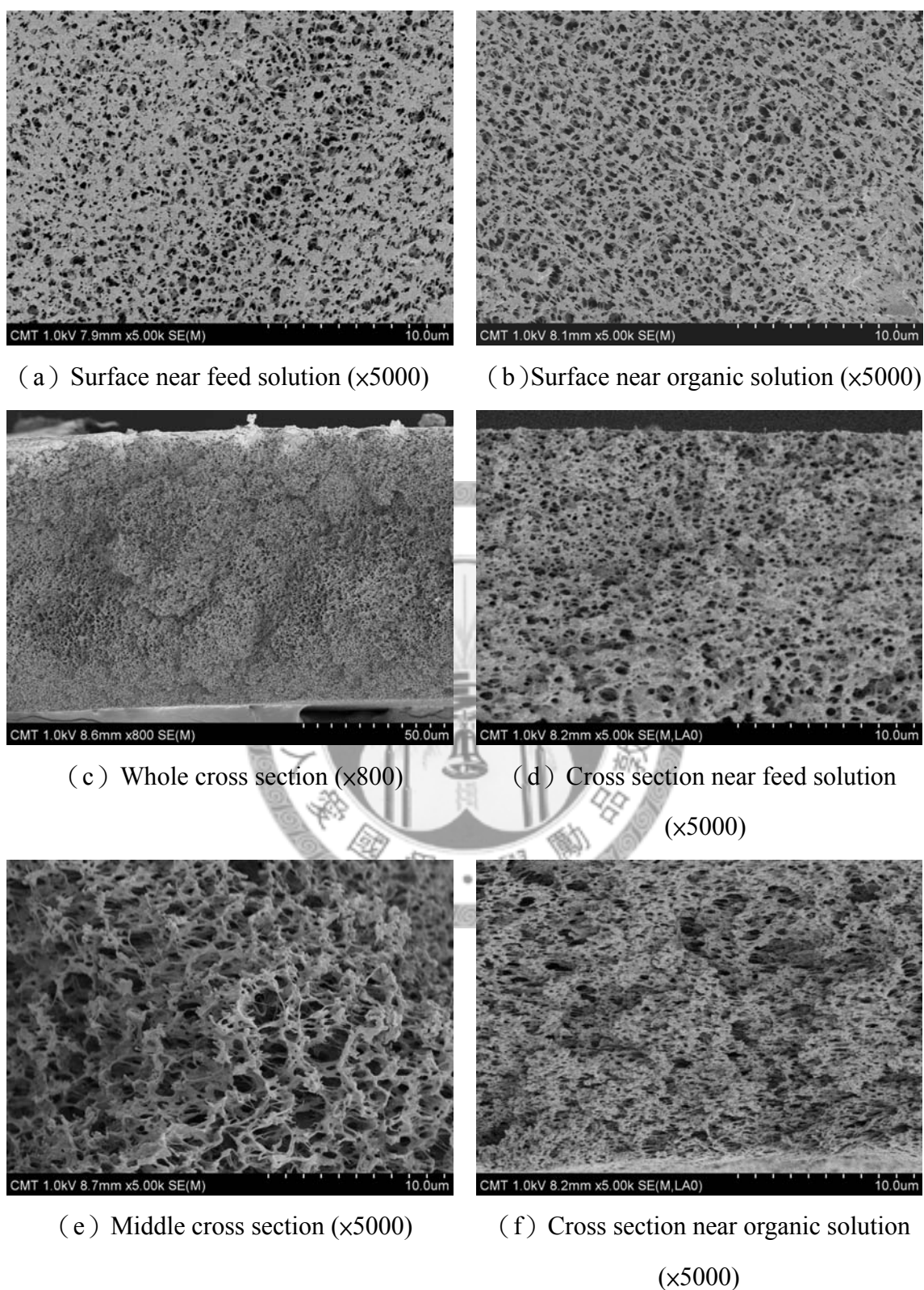


Fig. 5-3 The morphology of original polypropylene membrane.

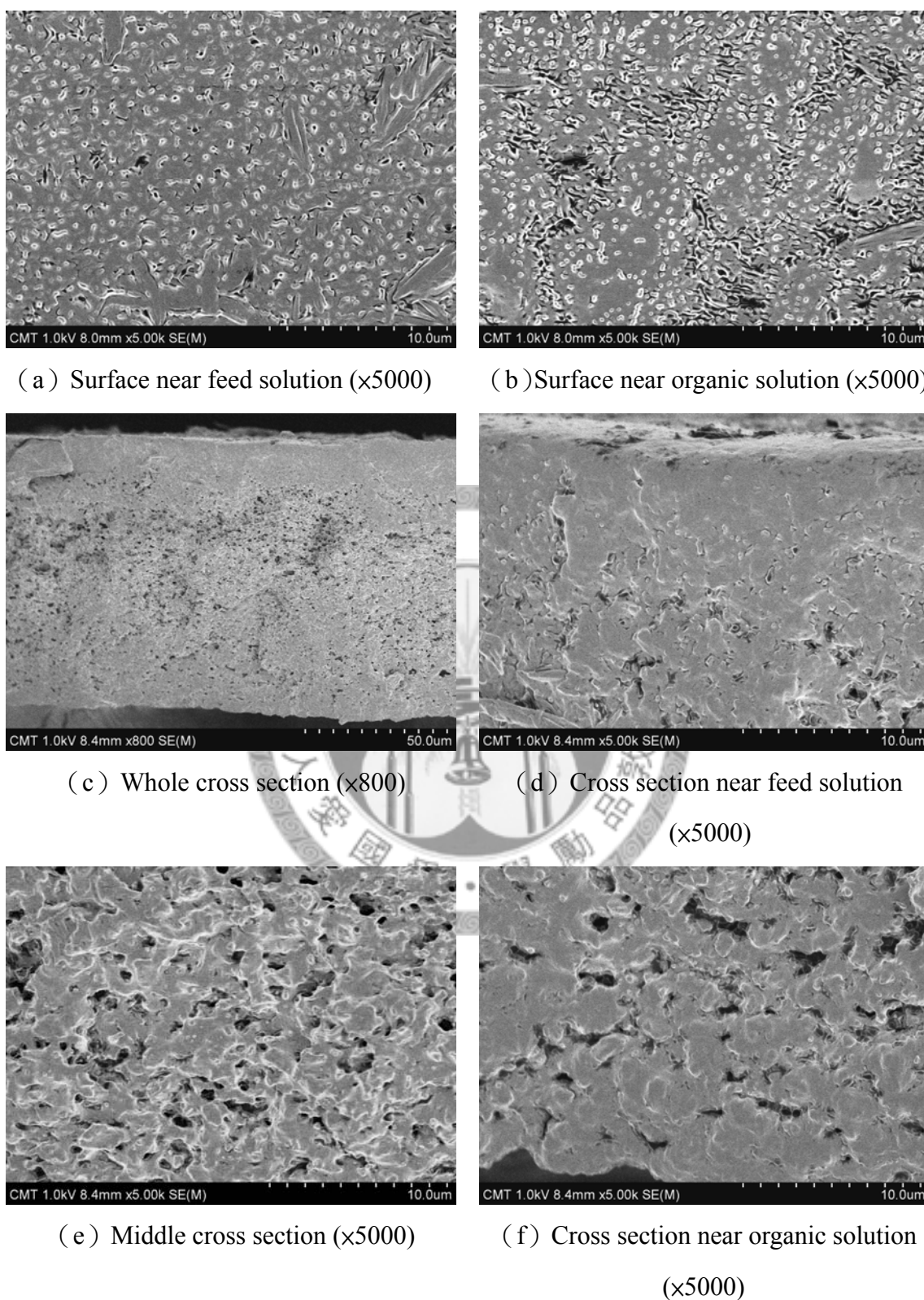


Fig. 5-4 The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , $\text{pH}=0.9$; Organic : 1.45M D2EHPA in isopar-L ; Strip: non ; 9 days ; 25°C)

5-1-2 支撐式液膜操作條件對第三相生成之影響

金屬離子與萃取劑所形成之錯合物於有機相中因濃度達飽和，而析出形成第三相，因此第三相之形成基本上為一溶解度的問題。Yurtov et al.[11]即針對有機相中 D2EHPA 與金屬所形成之錯合物型態，如：有機凝膠 (organogels)、微乳化液 (microemulsions) 及液晶 (liquid crystals) 等……加以探討。Yurtov et al.[11]發現於錯合物 $\text{Ni}(\text{D2EHP})_2$ 、萃取劑 D2EHPA 及稀釋劑 decane 所組成之三成份系統中，當 $\text{Ni}(\text{D2EHP})_2$ 於有機相中之濃度過高時，有機相會以液晶相之形態存在，而萃取劑與稀釋劑皆可幫助錯合物之溶解，此系統之相圖如 Fig. 5-5 所示。於本研究中，有機相之成分分別為鈰離子錯合物 In-D2EHPA、萃取劑 D2EHPA、稀釋劑 isopar-L 及修飾劑 dodecanol，當鈰離子錯合物之濃度過高時會析出成為第三相，故我們推論本研究系統之相圖應與 Fig. 5-5 類似。

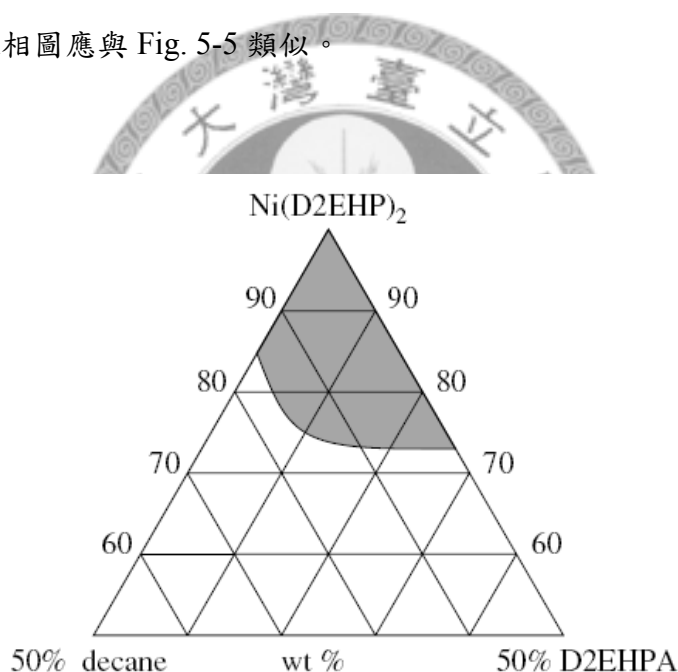


Fig. 5-5 Nickel di(2-ethylhexyl)phosphaste-D2EHPA-decane phase diagram. (the liquid-crystal field is shaded) [11].

為了針對第三相之生成機制做進一步瞭解，以下將就有機相的組成及濃度、進料溶液中溶質的種類及濃度及溫度等變數，甚至是支撐膜材的性質對第三相形成之影響做討論。又於實驗操作的部分，我們考慮到隨著液膜操作之時間增長，進料溶液中金屬離子濃度降低、驅動力降低，使金屬離子透過液膜傳遞之通量亦降低，故第三相之生成於液膜操作之初始階段應為最嚴重的。故我們比較於相同

操作條件下，支撐膜在 1 小時及 9 天的堵塞情況。進料溶液為 10,000 ppm In^{3+} 溶於硝酸溶液中，pH 值約為 0.9；有機相為 1.45M D2EHPA 溶於 isopar-L 中，不加入反萃取相。經過 9 天及 1 小時的液膜操作後，膜孔堵塞之情形分別如 Fig. 5-5 及 Fig. 5-6 所示。由實驗結果顯示，膜孔之堵塞於 1 小時的液膜操作後，嚴重性與操作 9 天的堵塞情形差不多，證明了第三相之生成於液膜操作之初始階段應為最嚴重的。故為了節省操作時間，以下之實驗僅觀察 1 小時之膜結垢情況。



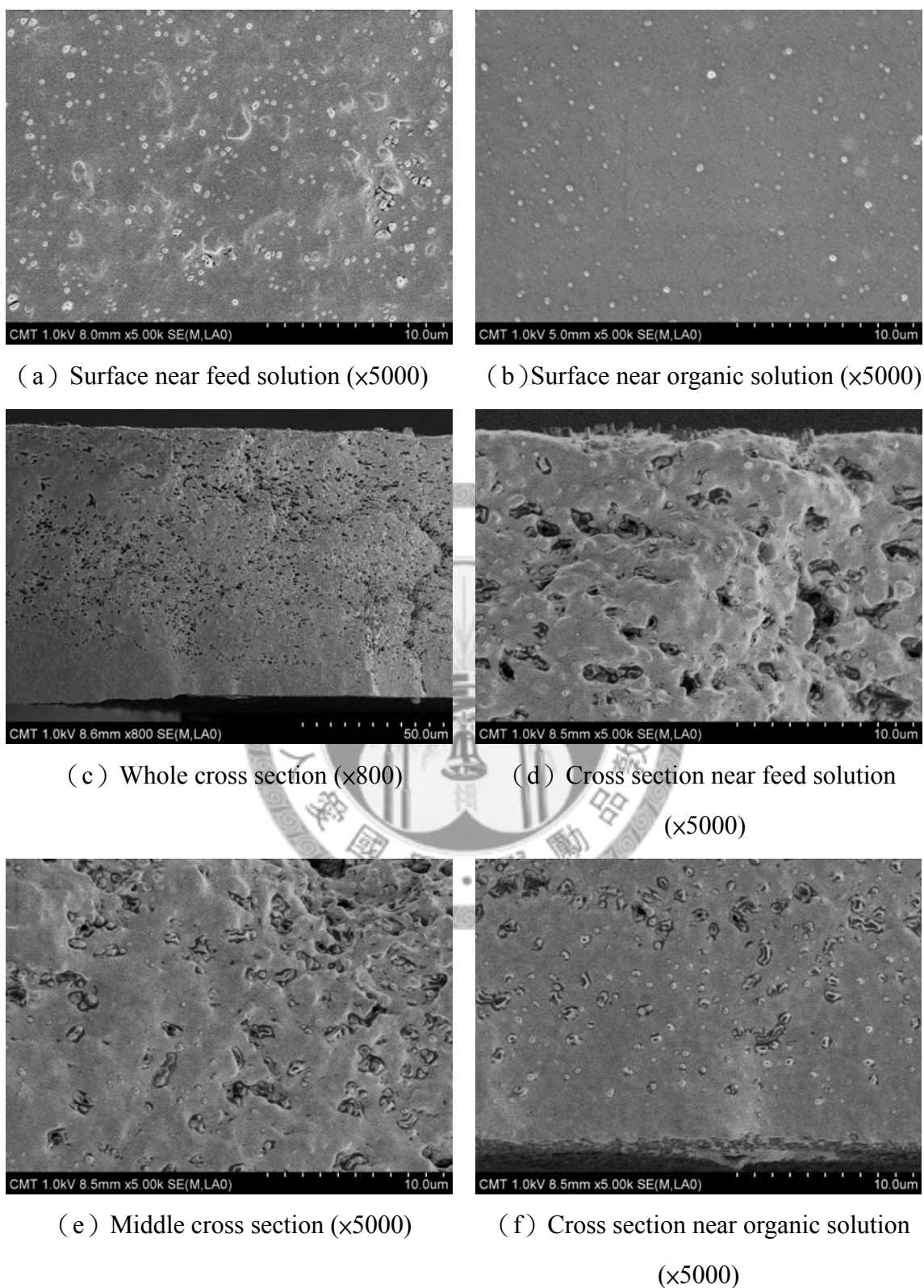


Fig. 5-6 The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 1.45M D2EHPA in isopar-L ; Strip: non ; 1 hr ; 25°C)

5-1-2-1 溫度對第三相生成之影響

文獻上指出[9]，第三相之生成受溫度的影響。溫度的升高可抑制第三相的生成，意即溫度升高可增加金屬離子-萃取劑所形成之錯合物於有機相中的溶解度。故我們將利用 side-by-side cell 外層之控溫夾層 (thermal jacket)，使液膜操作分別於 25°C 及 50°C 下進行，觀察於高溫之系統中，膜結垢的現象能否改善。進料溶液為 10,000 ppm In^{3+} 溶於硝酸溶液中，pH 值約為 0.9；有機相為 0.6 M D2EHPA 及 0.44 M (約為 10 vol%) dodecanol 溶於 isopar-L 中；反萃取相為 5 M HCl，體積為有機相之 1/10，並以液滴狀均勻分佈於有機相中。而實驗結果如 Fig. 5-7 及 Fig. 5-8 所示，當操作溫度為 50°C 時，膜結垢的情況與 25°C 幾乎無異。可能因為銦離子與 D2EHPA 所形成之錯合物於有機相中之溶解度對溫度的變化不敏感，使溫度對錯合物溶解度的影響有限，抑制第三相生成的效果不彰。由於萃取為一放熱反應，於高溫下進行液膜操作會降低金屬離子之回收效率，且加熱設備之增置需耗費成本，故升溫操作於本系統中不為一合適的選擇。



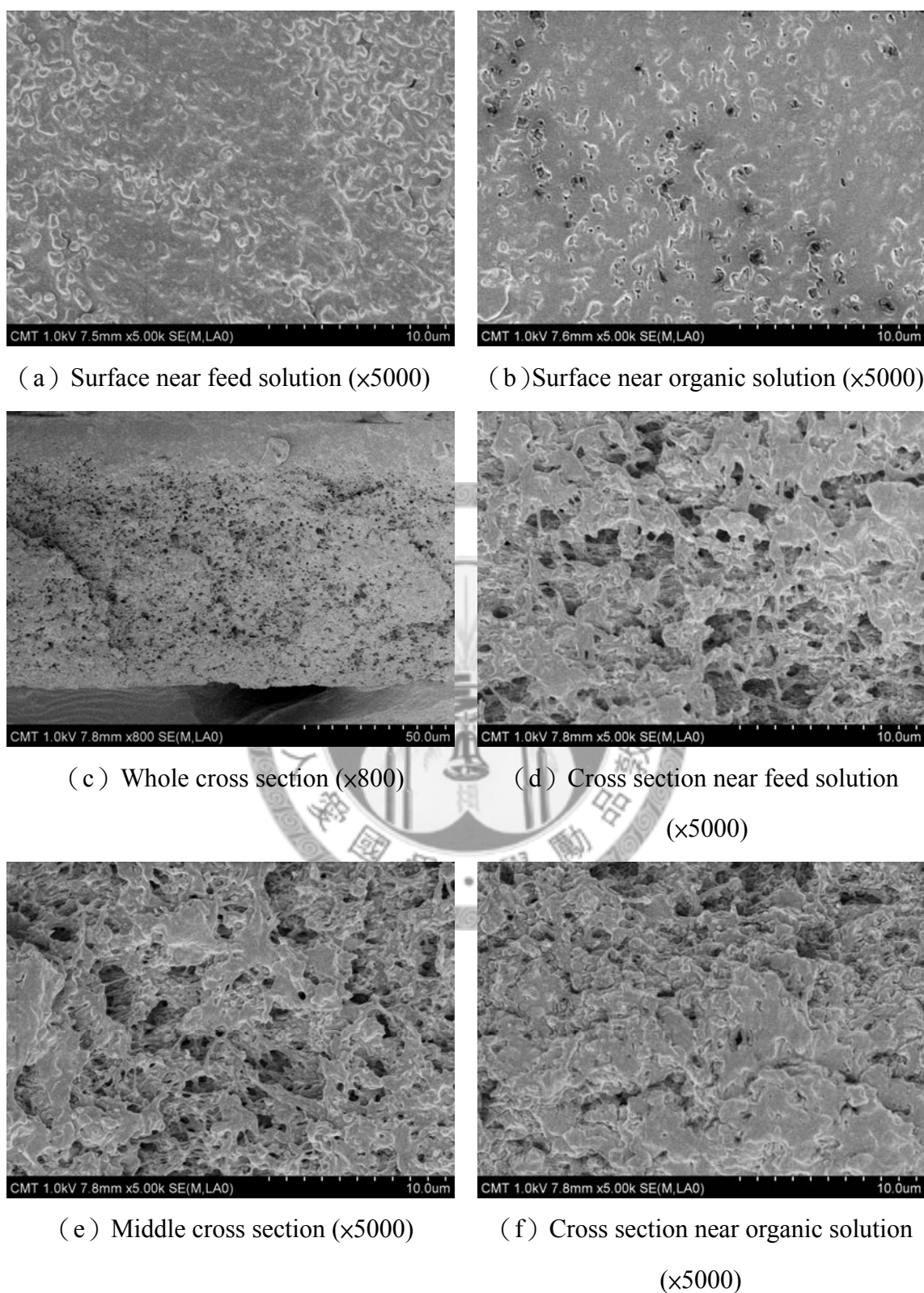


Fig. 5-7 The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , $\text{pH}=0.9$; Organic : 0.6M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C)

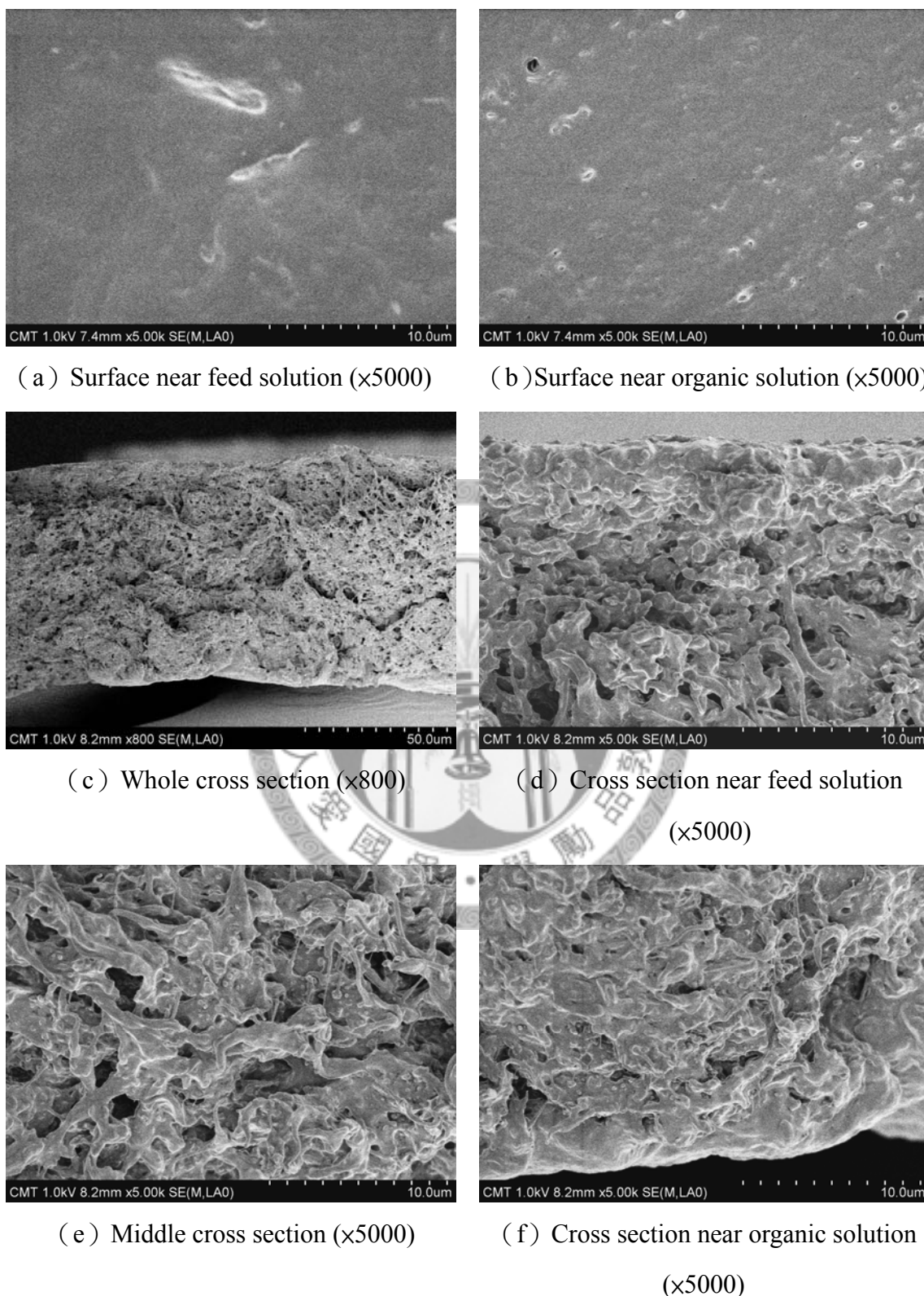


Fig. 5-8 The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.6M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 50°C)

5-1-2-2 進料相組成對第三相生成之影響

進料溶液的組成變化對第三相生成之影響，主要可分為進料溶液中待萃物的「濃度變化」及待萃物的「形式」等兩部分來探討。首先，我們就待萃物濃度對第三相生成之影響加以討論。當溶液中待萃物的濃度愈低、液膜傳送的驅動力愈低，則待萃物質透過液膜傳送的通量也愈低，此現象將導致有機相中錯合物的生成速率緩慢而減緩錯合物的累積，對第三相所引起的膜結垢現象應能有所改善。

故我們以 0.6M D2EHPA 及 10 vol% dodecanol 為有機相，以有機相 1/10 體積之 5 M HCl 為反萃取相，分別針對含有 10000 ppm、1000 ppm 及 200 ppm 銻離子之進料溶液於 side-by-side cell 中進行回收處理，並於 1 小時後將支撐膜取出，觀察膜結垢之情況。進料溶液含 10000 ppm、1000 ppm 及 200 ppm 銻離子之實驗結果，分別如 Fig. 5-9、Fig. 5-10 及 Fig. 5-11 所示。10000 ppm 及 1000 ppm 之系統差異不大，膜孔堵塞嚴重，而膜表面幾乎被第三相所覆蓋；200 ppm 之系統膜結垢情況稍有改善，尤其是 Fig. 5-11 (a) 中膜表面仍可觀察到原支撐膜之膜孔形態，代表結垢情況較高濃度之系統輕微。綜合以上之實驗結果，我們推測由於 D2EHPA 萃取銻離子之速率遠大於錯合物於支撐膜孔中之擴散速率，故儘管降低進料溶液中之銻離子濃度，銻離子萃入膜相之通量仍大於錯合物於膜孔內有機相中之擴散速率，因而造成錯合物濃度很快地飽和而析出成為第三相。故若欲藉由降低進料溶液之待萃物濃度，使其進入膜相之通量低、錯合物生成速率低，必須使用非常稀薄的進料溶液才有機會使膜結垢現象大幅改善，於本系統中並非有效率的作法。

待萃物於進料溶液中，可能與不同的離子形成不同型式的化合物，而待萃物的形式亦會影響萃取速率及分配係數，進而影響第三相的形成。例如銻離子在硝酸溶液中，幾乎皆以 In^{3+} 形式存在，而 D2EHPA 對其萃取速率快。但銻離子於草酸系統中，會與草酸根及草酸氫根形成化合物，而萃取劑 D2EHPA 對於草酸銻化合物之萃取速率較低。當我們以 0.6 M D2EHPA 為有機溶液、5 M HCl 為反萃取溶液，於中空纖維模組中以具分散反萃取相之支撐式液膜 (SLMSD) 分別處理含有 200 ppm 之草酸銻溶液及硝酸銻溶液 (pH=1) 時，發現銻離子透過液膜傳送的透過係數 (permeability) 於硝酸系統中比草酸系統中高了一個數量級。故以下

我們將嘗試比較此兩系統中之第三相生成情況，觀察是否在透過係數較低之系統中，膜結垢情形能因此改善。

故我們於 side-by-side cell 中，以 0.6M D2EHPA 及 10 vol% dodecanol 為有機相，以有機相 1/10 體積之 5 M HCl 為反萃取相，分別針對 200 ppm 之硝酸銨溶液及草酸銨溶液進行回收處理，並於 1 小時後將支撐膜取出，觀察膜結垢之情況。硝酸及草酸系統之實驗結果分別如 Fig. 5-11、Fig. 5-12 所示，草酸系統之第三相堵塞情況不如硝酸系統嚴重，尤其是在草酸系統中，膜表面之孔隙度較高、膜孔堵塞情形稍有改善。此實驗結果證明了在透過係數較低之系統中，錯合物之累積量降低，膜結垢情形也因此改善。



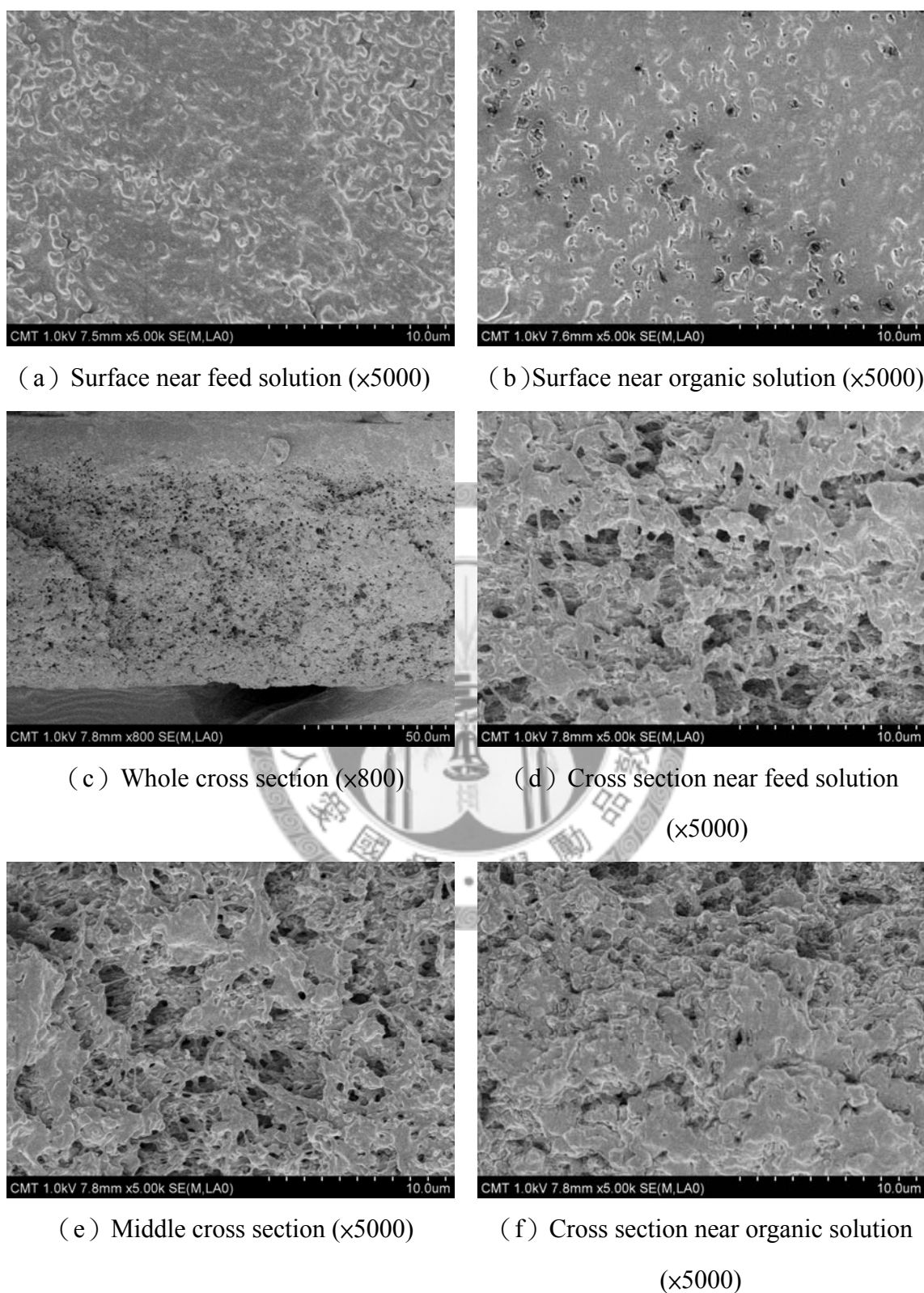


Fig. 5-9 The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , $\text{pH}=0.9$; Organic : 0.6M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C)

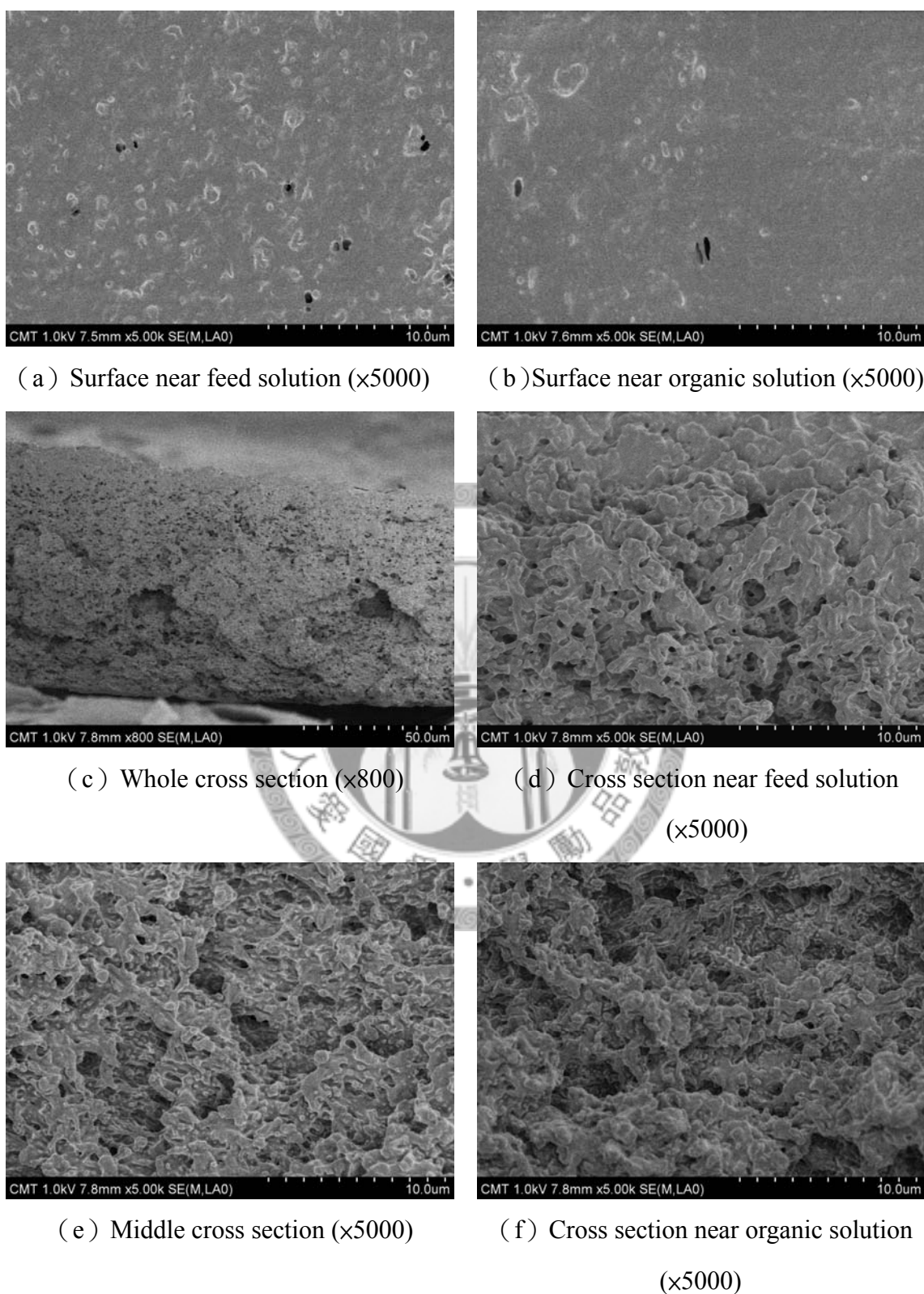


Fig. 5-10 The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell.
 (Feed : 1,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.6M D2EHPA and
 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C)

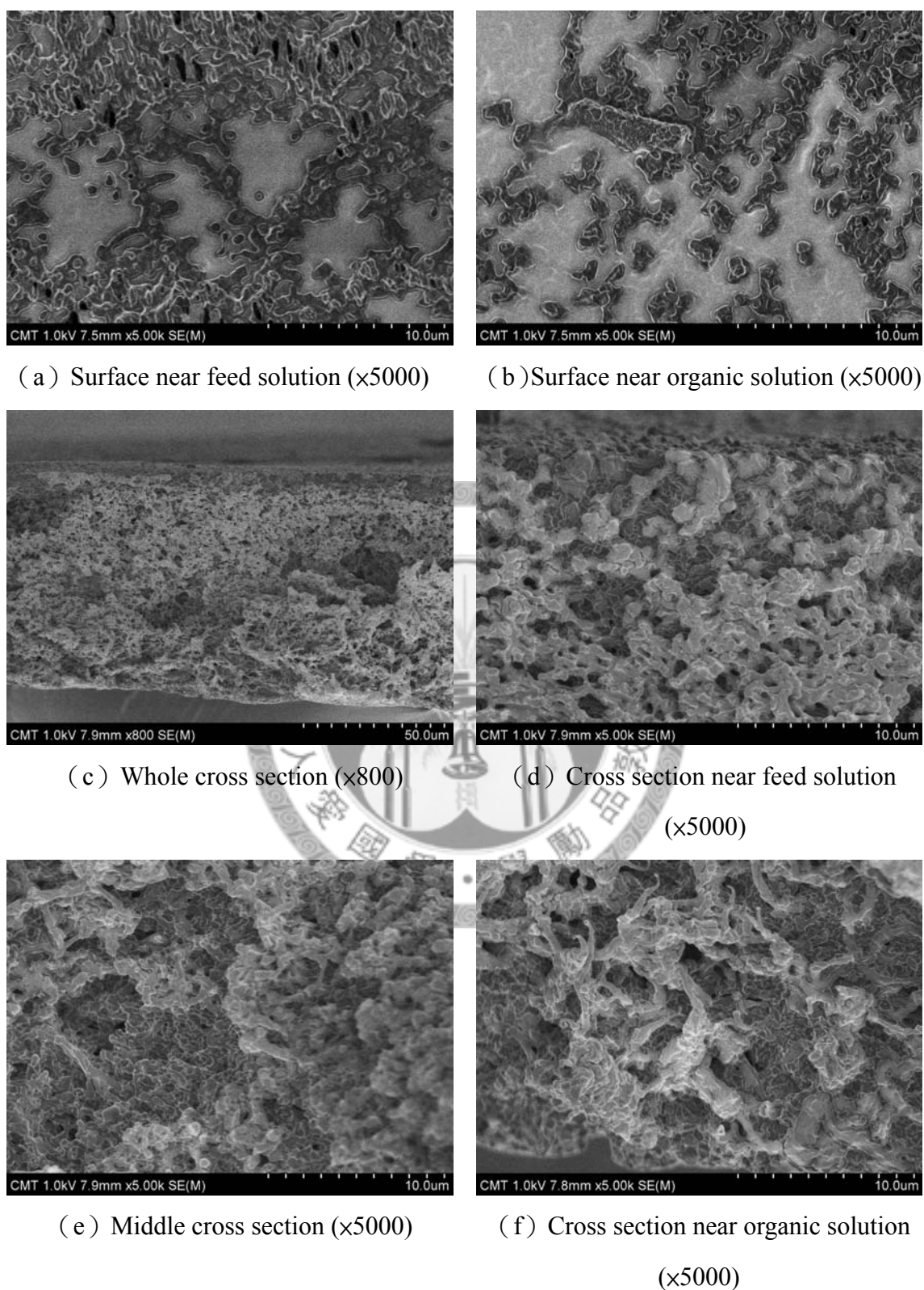


Fig. 5-11 The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell.
(Feed : 200 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.6M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C)

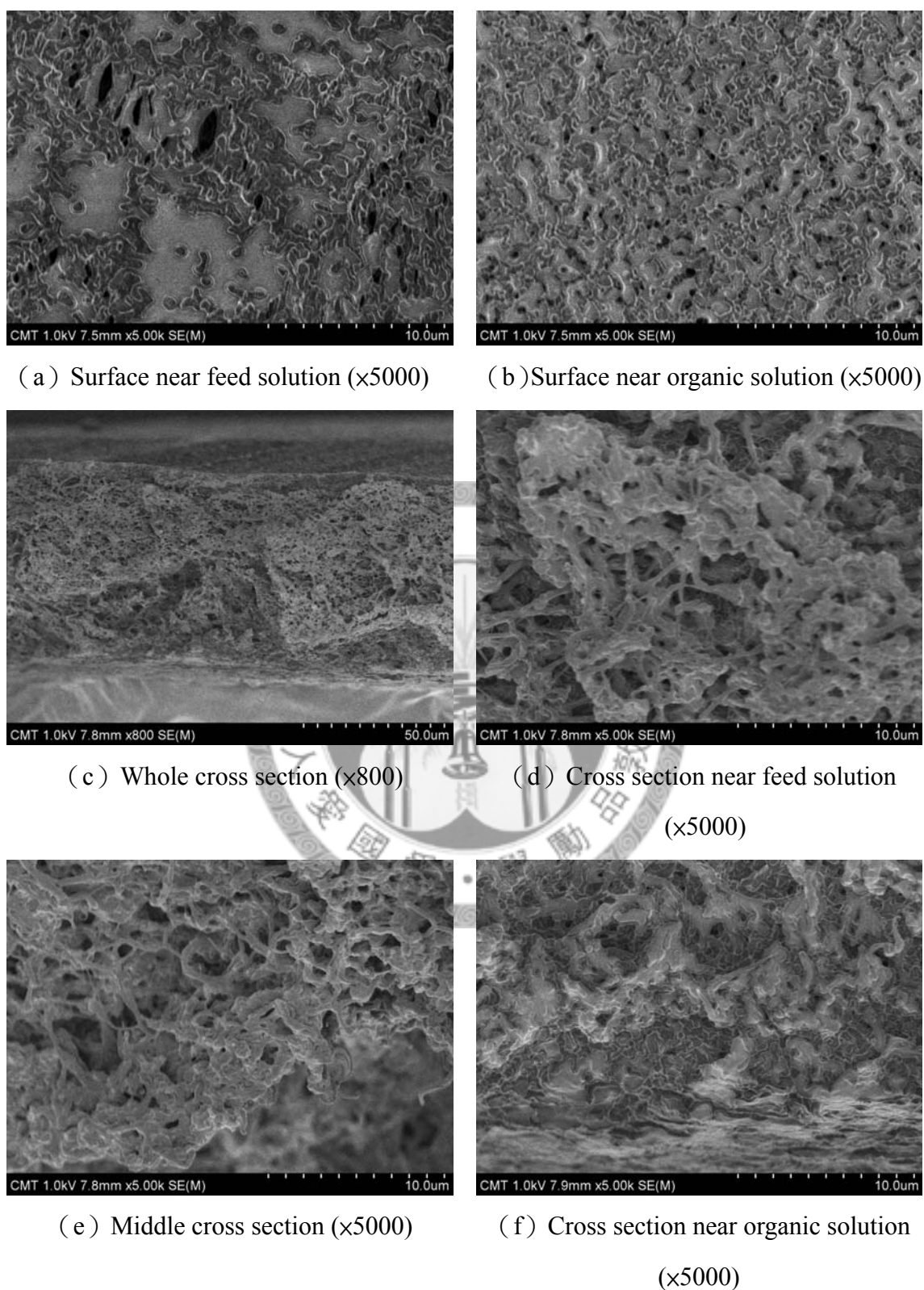


Fig. 5-12 The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell.
 (Feed : 200 ppm In^{3+} in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH=0.9 ; Organic : 0.6M D2EHPA
 and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C)

5-1-2-3 有機相組成對第三相生成之影響

於本研究中，有機相之成份主要包含萃取劑 D2EHPA、修飾劑 dodecanol 及稀釋劑 isopar-L。第三相的形成主要是由於萃取劑與待萃物所形成的錯合物，於稀釋劑中的濃度達飽和因而沈澱析出。而其中修飾劑具界面活性劑的特質，其功用在於幫助錯合物於非極性的稀釋劑中分散，增加錯合物的溶解度而抑制第三相的生成。於本章節中，將探討萃取劑、修飾劑的含量變化，對於支撐式液膜中第三相生成的影響。

在支撐式液膜中，有機相中的錯合物累積量牽涉到銻離子的「萃取速率」及錯合物於有機相中的「擴散速率」，故第三相的形成為一動態平衡，情況較為複雜。因此首先我們利用「液液萃取」的方式，對錯合物累積量及第三相生成的關係作一探討。我們以萃取劑 D2EHPA 溶於 isopar-L 中為有機相，並與不同比例、不同濃度之硝酸銻溶液行液液萃取，使有機相中累積不同濃度之 In-D2EHPA 錯合物，並觀察第三相之生成情形，實驗結果發現：

- (1) 當萃取劑濃度相同時，銻離子錯合物於有機相中之濃度愈高，則第三相之生成愈嚴重。以含有 1.45 M D2EHPA 之有機相為例，當 In-D2EHPA 錯合物之濃度約為 57000 ppm 時，有機相為白色膏狀物，第三相沈積現象嚴重；當 In-D2EHPA 錯合物之濃度約為 24,000 ppm 時，有機相混濁呈霧白色，而靜置後有機相分為兩層，其中上層為透明油相而下層為白色的第三相；當 In-D2EHPA 錯合物之濃度約為 12,000 ppm 時，有機相澄清透明，錯合物於有機相溶解良好中，無第三相的產生。
- (2) 當有機相中 In-D2EHPA 錯合物濃度相同時，自由而未負載金屬離子之 D2EHPA 愈多，則錯合物之溶解度愈高，意即未負載金屬離子之 D2EHPA 可幫助錯合物於有機相中分散。於實驗中我們觀察到，當 1.45 M D2EHPA 之系統中含有 In-D2EHPA 錯合物總濃度為 10,000 ppm 時，不會有第三相的產生，但當 0.6 M D2EHPA 之系統中含有 10,000 ppm 之 In-D2EHPA 錯合物時，卻可觀察到白色沈澱物，代表自由之界面活性劑 D2EHPA 可增加錯合物於有機相中之溶解度。
- (3) 當有機相中之萃取劑 D2EHPA 被金屬離子飽和時，則 D2EHPA 濃度愈高之系統，相對的負載金屬之 In-D2EHPA 錯合物濃度也愈高，因此第三相愈嚴重。

此部分的實驗，我們將 0.03 M~1.45 M 之 D2EHPA 分別以銦離子飽和之，使 D2EHPA 全成為 In-D2EHPA 錯合物，並觀察第三相產生的情形。實驗結果發現，當 D2EHPA 濃度小於 0.2 M 時，有機相成霧白色，靜置後第三相沈積於有機相之下層；但當 D2EHPA 濃度高於 0.6 M 時，第三相佔據有機相的大部分體積，有機相呈現白色膏狀物的形態，沈澱嚴重。此外，在 0.03M In-D2EHPA 錯合物的系統中，我們仍可觀察到油水界面上薄薄的一層第三相，此現象代表 isopar-L 對銦離子錯合物的溶解度低，即使系統中僅使用 0.03 M 之萃取劑濃度，只要萃取劑被金屬離子飽和，仍然會有第三相的產生。

因此綜合上述三種趨勢，並參考 Fig. 5-5 之三相圖，我們可概略繪製(In-D2EHPA) 錯合物-D2EHPA-isoparL 之三相圖，如 Fig. 5-13 所示。

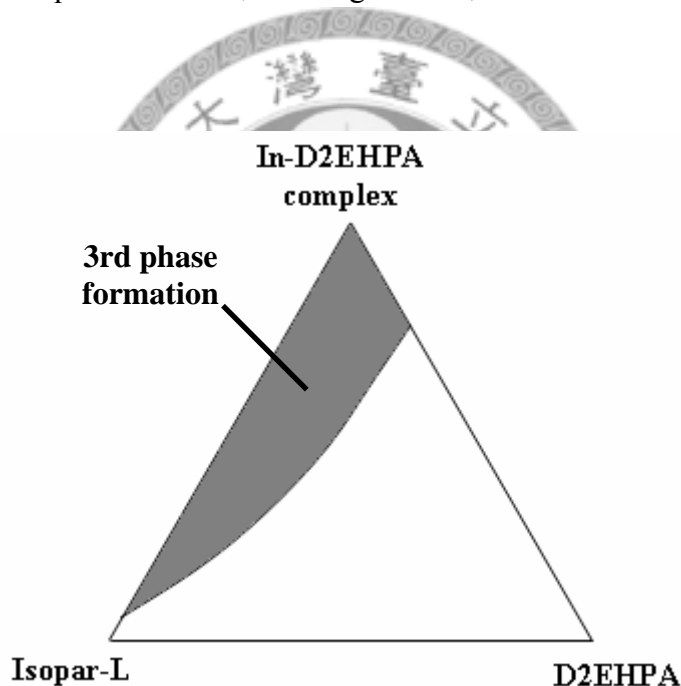


Fig. 5-13 (IndiumD2EHPA) complex -D2EHPA-isoparL phase diagram.

在液膜操作中，有機相中的錯合物累積受到銦離子的「萃取速率」及錯合物於膜孔內有機相中的「擴散速率」所影響，故其現象無法以液-液萃取預測。因此，在概略瞭解有機相中萃取劑濃度及錯合物濃度對第三相生成之影響後，我們將以 side-by-side cell 為操作系統，討論支撐式液膜中萃取劑濃度變化對第三相形成所造成之膜結垢現象之影響。我們分別以 1.45 M、0.6M 及 0.05 M 之 D2EHPA 加入 10 vol%-之 dodecanol 作為有機相，以 5 M HCl 為反萃取相，針對 10000 ppm、5000 ppm

等高濃度之硝酸銻溶液進行回收處理，並於 1 小時後將支撐膜取出 side-by-side cell，以 SEM 觀察膜結垢之情況。支撐膜之堵塞情形分別如 Fig. 5-14、Fig. 5-15、Fig. 5-16 所示。當 D2EHPA 之濃度為 1.45 M 時，由膜截面可清楚的發現支撐膜的結垢狀況較 0.6 M D2EHPA 的系統嚴重。而在 0.05 M D2EHPA 的系統中，可發現第三相所造成之膜結垢情形已大幅的改善，薄膜的表面雖然仍有少許沈積物，但膜表面大部份的孔洞無阻塞，而膜截面亦顯示膜孔堵塞的情形輕微。因此由實驗結果我們可發現，於支撐式液膜中，當有機相中萃取劑 D2EHPA 之濃度愈高時，則膜孔之堵塞現象愈嚴重。由液液萃取的實驗結果搭配 Fig. 5-13 之相圖我們可推論，雖然自由無負載金屬離子之 D2EHPA 有助於錯合物在有機相中分散，並增加其溶解度，但於支撐式液膜中，金屬離子被萃取進入液膜的通量遠大於錯合物於支撐膜內有機相中的擴散通量，因此膜孔中的萃取劑很快地被金屬離子飽和而形成第三相，導致幾乎無自由之萃取劑存在於膜孔中。而當萃取劑濃度愈高時，萃取劑被金屬離子飽和後所產生之 In-D2EHPA 錯合物濃度也愈高，堵塞情況也愈嚴重。此結果與「液-液萃取」中我們所觀察到的第(3)個現象：「有機相中之萃取劑 D2EHPA 被金屬離子飽和時，於 D2EHPA 濃度愈高之系統，相對的負載金屬之 In-D2EHPA 錯合物濃度也愈高，因此第三相愈嚴重。」相符合。故於支撐式液膜中，唯有降低萃取劑的濃度，使金屬離子進入液膜的通量降低，且使 In-D2EHPA 錯合物的整體濃度降低，且使方能有效的抑制第三相所造成的膜孔阻塞問題。

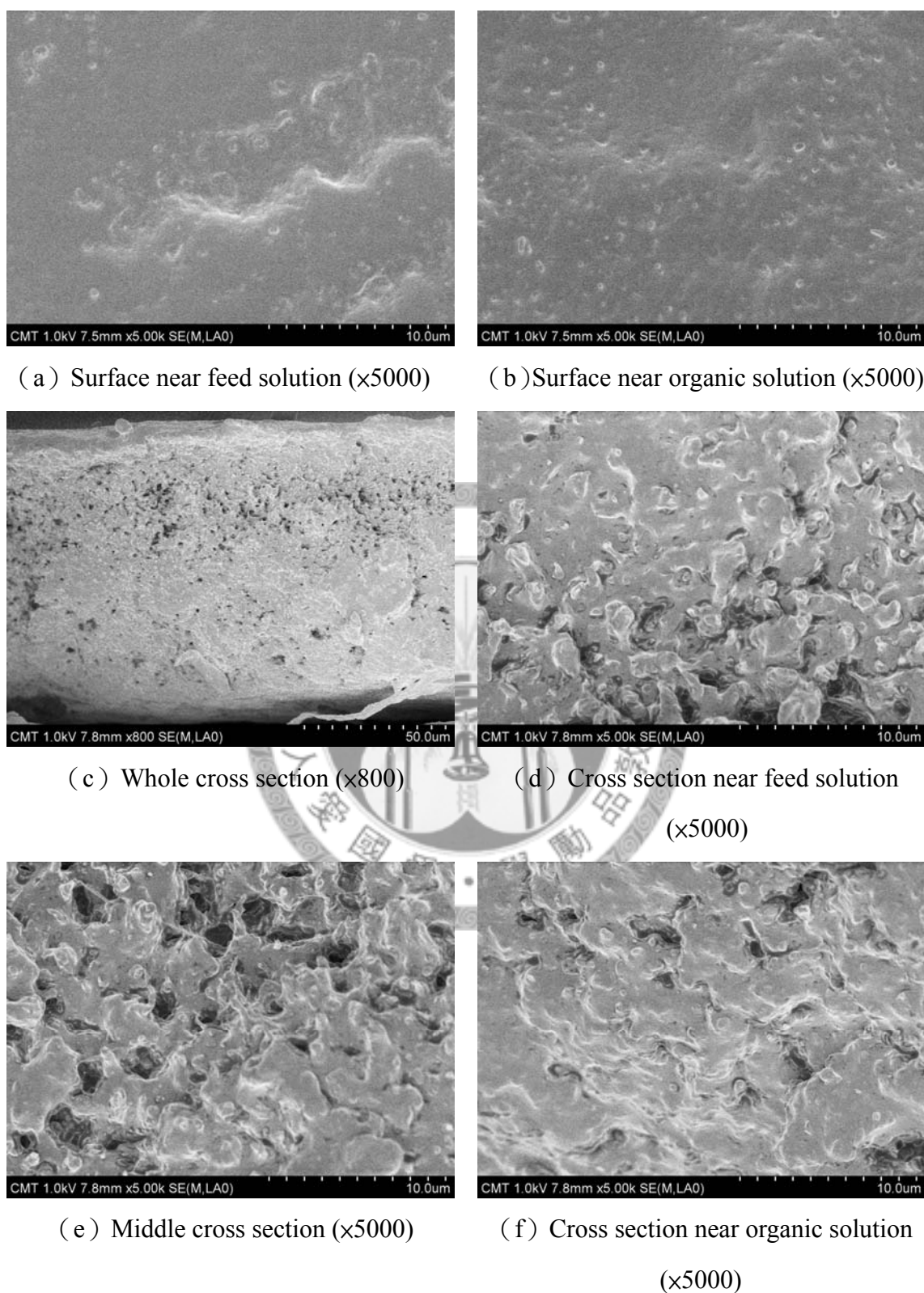


Fig. 5-14 The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell.
 (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 1.45 M D2EHPA
 and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C)

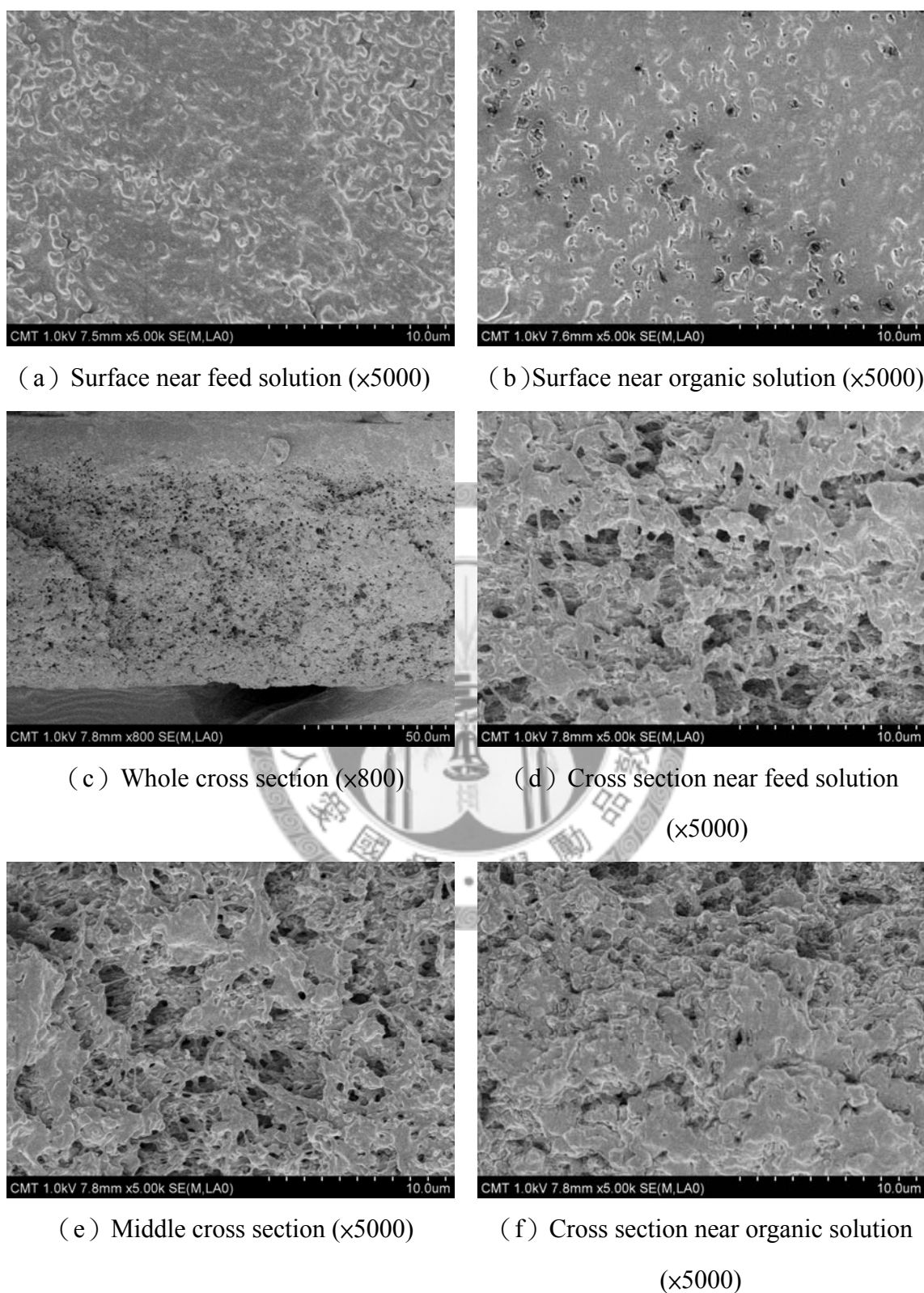


Fig. 5-15 The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell.
(Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.6 M D2EHPA
and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C)

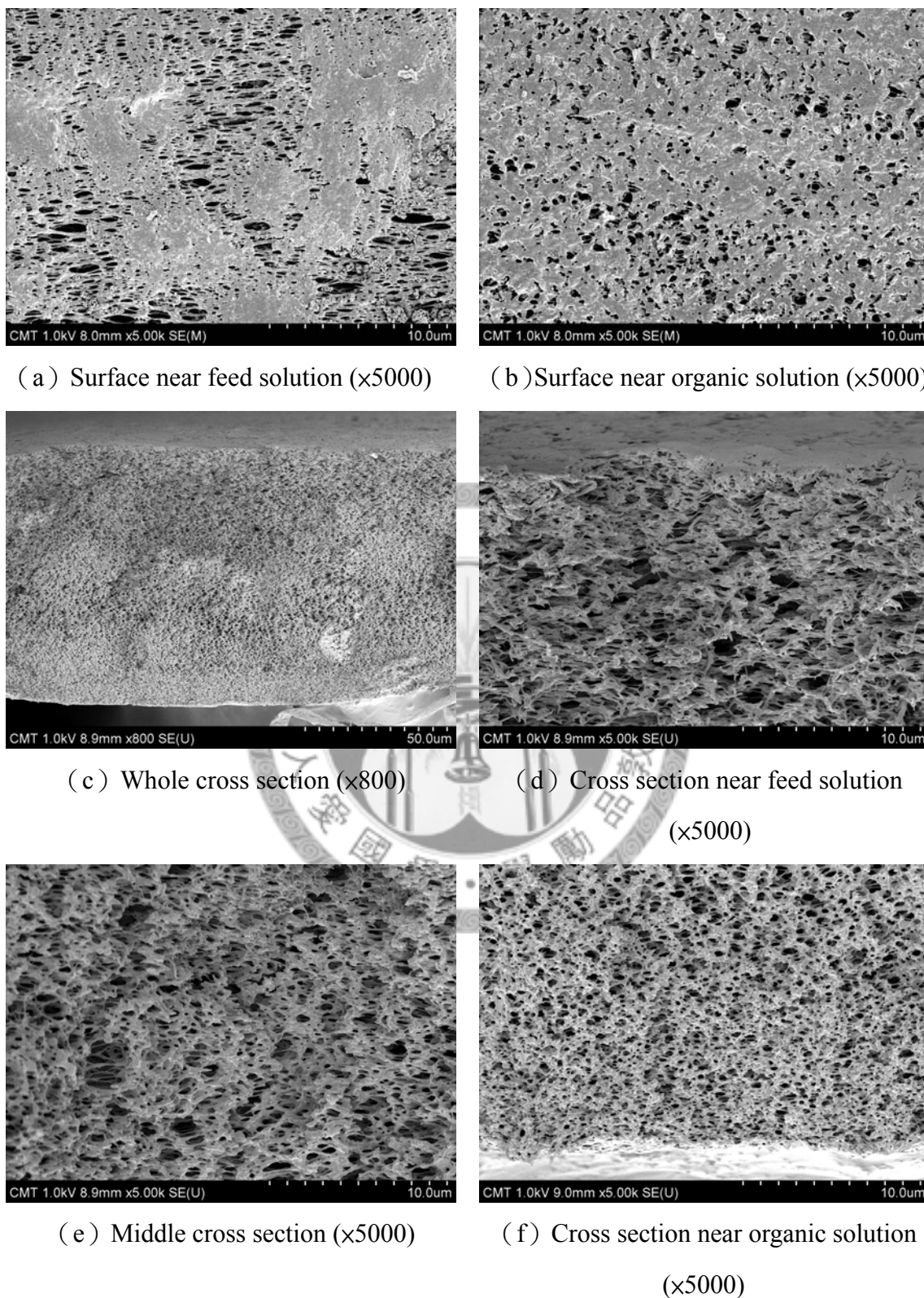


Fig. 5-16 The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell.
 (Feed : 5,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.05 M D2EHPA
 and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C)

接下來，我們將就有機相中修飾劑的濃度變化對第三相的形成做探討。修飾劑具有界面活性劑之特質，可幫助金屬錯合物之分散及溶解，故又稱為第三相抑制劑。而修飾劑的添加量通常佔有機相體積的 2~10 %。但對於萃取劑含量較高的系統，修飾劑的體積分率可能高達 20% 以上[9, 16]。故本實驗將於 side-by-side cell 裝置中，針對萃取劑濃度高、低等不同的系統，比較 dodecanol 添加量對第三相生成的影響。

於高濃度萃取劑之系統，我們選用 1.45 M 之 D2EHPA 並分別搭配 0 vol%、10 vol% (約為 0.44 M) 及 30 vol% (約為 1.32 M) 的 dodecanol 作為有機相，以 5 M HCl 為反萃取相，針對高濃度硝酸鉍溶液 (10000 ppm) 進行回收處理。未加 dodecanol 之系統如 Fig. 5-6 所示，支撐膜堵塞情形嚴重。而添加 dodecanol 之系統，膜堵塞情形卻不見改善，在 30 vol% (約為 1.31 M) dodecanol 的系統中，支撐膜結垢之形態與未添加 dodecanol 之系統看不出差別，故在此不額外列出其 SEM 照片。因此我們推測於高濃度之系統中，或許需添加更大量之 dodecanol，始能改善膜結垢之情形。而 30 vol% dodecanol 之添加量於本系統中已大於稀釋劑之體積，於實際液膜操作中實用性不大，故修飾劑的用量不再向上添加。

於低濃度萃取劑之系統，我們以 0.05 M 之 D2EHPA 分別搭配 2 vol% (約為 0.09 M) 及 10 vol% (約為 0.44 M) 的 dodecanol 作為有機相，以 5 M HCl 為反萃取相，針對高濃度硝酸鉍溶液 (5000 ppm) 進行回收處理。實驗結果分別如 Fig. 5-17 及 Fig. 5-16 所示。由截面圖看來，添加 2 vol% dodecanol 之系統稍有堵塞，尤其是靠近表面的膜孔，由於孔徑較小因此堵塞現象較明顯；而添加 10 vol% dodecanol 之系統，於膜截面之孔洞幾乎無堵塞。在膜表面的部分，2 vol% dodecanol 之系統膜表面孔洞幾乎都被堵塞，而在 10 vol% dodecanol 之系統中，大部分的支撐膜孔暢通無阻塞。此實驗結果證明了修飾劑的確可增加錯合物於有機相中的溶解度，而修飾劑的添加量需視萃取劑濃度而調整。當萃取劑 D2EHPA 濃度為 0.05M 而修飾劑 dodecanol 濃度為 10 vol% (約為 0.44 M) 時，一方面金屬離子萃取速率較低、錯合物累積速率較緩，另一方面修飾劑增加了錯合物的溶解度，使第三相的生成在支撐式液膜中受到不錯的抑制。因此我們推論 dodecanol 之角色與自由、未負載金屬離子之 D2EHPA 相似，於 Fig. 5-13 的相圖中應可歸入自由 D2EHPA 之區域一併考慮。

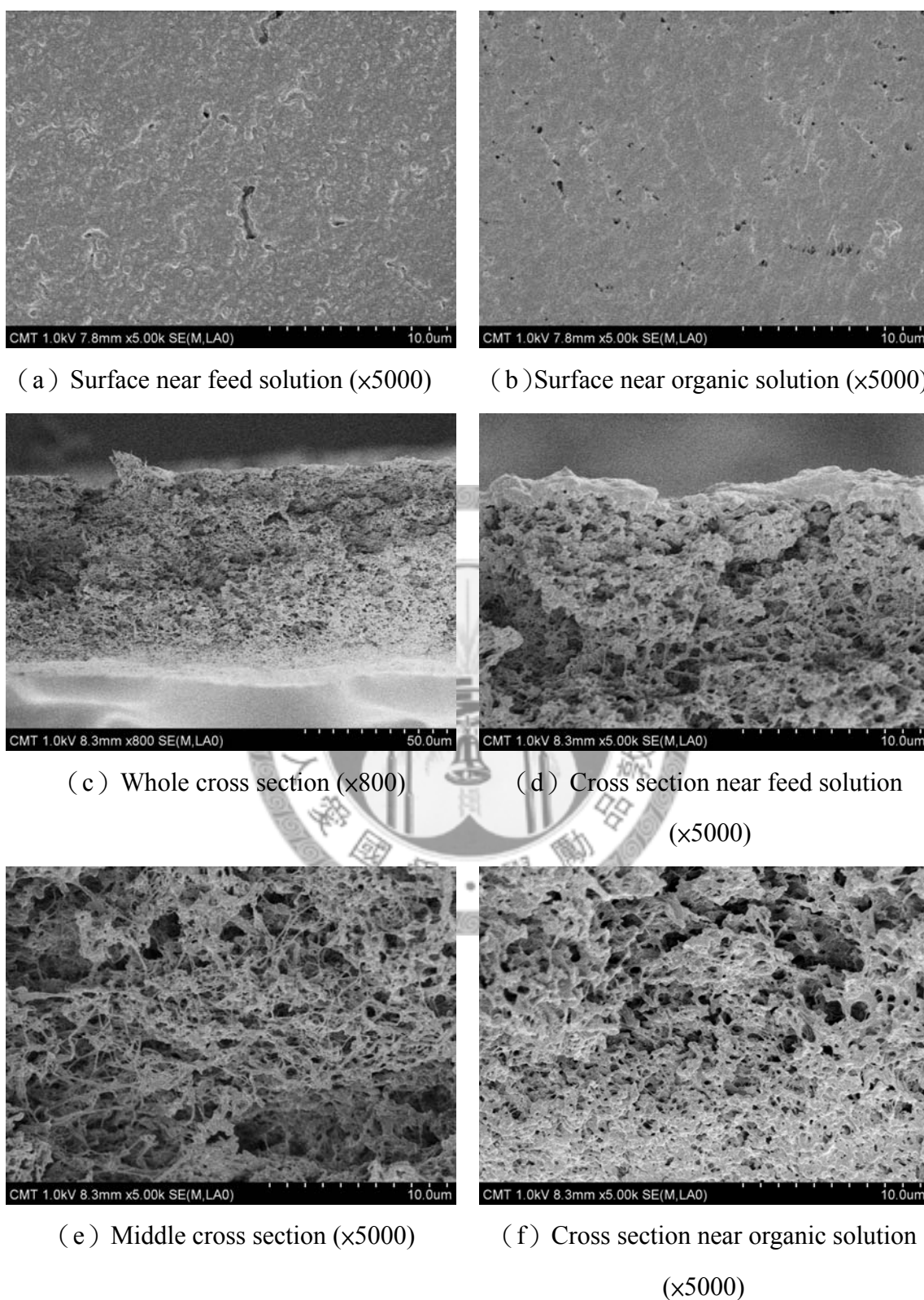


Fig. 5-17 The morphology of polypropylene membrane in side-by-side cell.
 (Feed : 5,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.05 M D2EHPA
 and 2 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C)

5-1-2-4 膜材對第三相生成之影響

本研究利用多孔性 polypropylene 膜材為支撐膜，於 side-by-side cell 中觀察膜結垢之情形。若考慮銻離子的傳遞方向及錯合物的擴散方向，與進料溶液將相接觸的膜面應為阻塞最嚴重的地方，但由 Fig. 5-4~Fig. 5-17 的實驗結果我們可觀察到，膜面於進料溶液端及有機溶液端的膜孔阻塞情形差異不大，且截面上的膜堵塞現並非由進料端往有機相端遞減，而是約略呈現對稱的形態。此現象一方面可能是由於薄膜的孔洞分佈不均，膜孔在接近表面處逐漸減小，使得阻塞現象於接近表面處特別明顯，另一方面我們考慮此現象是否還與膜材的性質有關。

因此我們將含有 1.45 M D2EHPA 之有機相與含高濃度銻離子之進料溶液混合行萃取反應，使 1.45 M D2EHPA 負載有 10000 ppm 之銻離子，此時 In-D2EHPA 錯合物濃度未達飽和，故有機相透明澄清。接著我們將含有 In-D2EHPA 錯合物之有機相分離出來，並將多孔 polypropylene 膜浸泡於有機相中，如 Fig. 5-18 所示。待 6 小時後，將浸泡於有機相中之薄膜取出，並以 SEM 觀察其形態。實驗前後之膜形態如 Fig. 5-19 及 Fig. 5-20 所示。實驗結果顯示，浸泡於有機相中之薄膜堵塞情況嚴重，表錯合物對 polypropylene 膜有不錯的親合性，使錯合物容易聚集於膜表面，導致溶液之局部濃度過高而析出。此實驗解果可解釋 side-by-side cell 系統中，膜面於有機相端結垢嚴重之現象。因此在支撐式液膜中，除了有機相中錯合物的累積將導致第三相析出而阻塞膜孔，另外溶液中之錯合物亦對 polypropylene 膜親合性佳，使靠近膜面的溶液含有較高濃度的錯合物，導致錯合物局部濃度飽和而於支撐膜上析出造成膜孔堵塞。

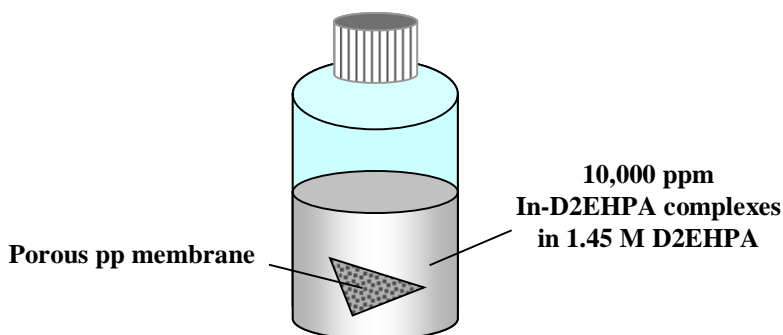


Fig. 5-18 Soaking porous polypropylene membrane in organic phase containing In-D2EHPA complexes.

為了改善上述現象，我們嘗試將膜材「做前處」理或將膜材進行「改質」，期望膜面性質的改變，可使錯合物較不易吸附於膜材上，進而改善膜結垢的現象。首先在膜材「前處理」的部分，考慮到 In-D2EHPA 錯合物對 polypropylene 膜材之親合性佳而容易沾附於其上，故我們將膜材先以 dodecanol 潤濕，再將薄膜浸泡於含有 10000 ppm 銻離子錯合物之 1.45 M D2EHPA 中，檢驗是否可改善第三相的生成。實驗結果如 Fig. 5-21 所示，相較於 Fig. 5-20，第三相的生成在浸泡過 dodecanol 之薄膜中的確有所改善。其一原因為 dodecanol 增加了錯合物的溶解度而抑制第三相生成；另一原因可能為 dodecanol 附著於 polypropylene 膜材之表面，使錯合物對膜材的親和力降低，較不易因局部濃度過高而沈澱析出。

為了檢驗在支撐式液膜操作中，將薄膜以 dodecanol 做前處理是否真能抑制第三相的生成，我們將浸泡過 dodecanol 之 polypropylene 膜置入 side-by-side cell 中，以 0.6 M D2EHPA 搭配 10 vol% 之 dodecanol 作為有機相，以 5 M HCl 為反萃取相，針對 10,000 ppm 之高濃度硝酸銻溶液進行回收處理，並於 1 小時後將支撐膜取出 side-by-side cell，以 SEM 觀察膜結垢之情況。實驗結果如 Fig. 5-22 所示。相較於未浸泡 dodecanol 的系統 (Fig. 5-15)，經處理後的支撐膜其膜結垢的情形有所改善。於表面的部分，與進料相接觸的表面其暢通未堵塞的膜孔數目增多，表第三相的生成有被抑制的趨勢。而於膜截面的部分，膜結垢的現象也有改善，尤其是中段的截面，雖然有沈澱物附著於膜材上，但可清楚的觀察到膜材的雙連續結構，表第三相沈積的現象輕微。因此我們可推斷，將薄膜以 dodecanol 做前處理，或許無法完全抑制地三相的生成，但對於膜結垢情形的改善仍有不同程度上的幫助。

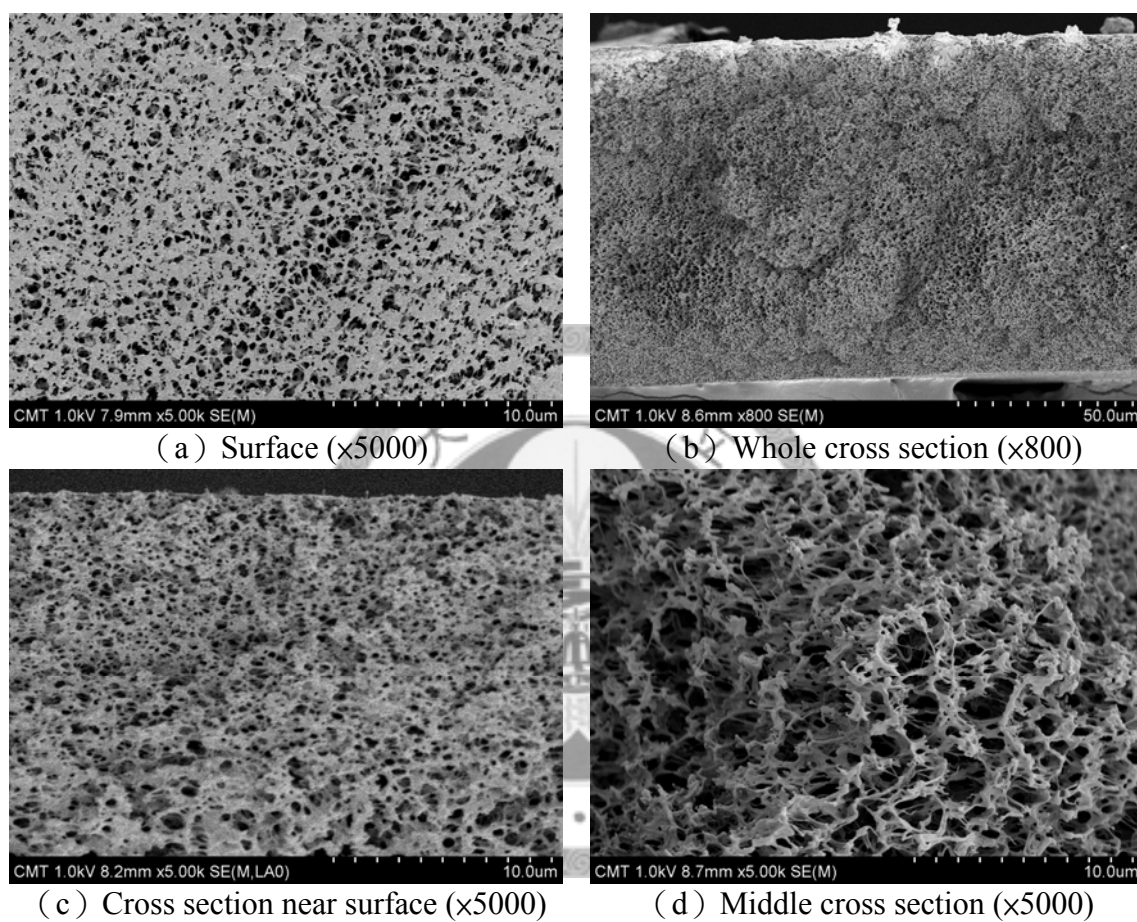


Fig. 5-19 The morphology of original polypropylene membrane before soaking in the organic solution containing IN-D2EHPA complexes.

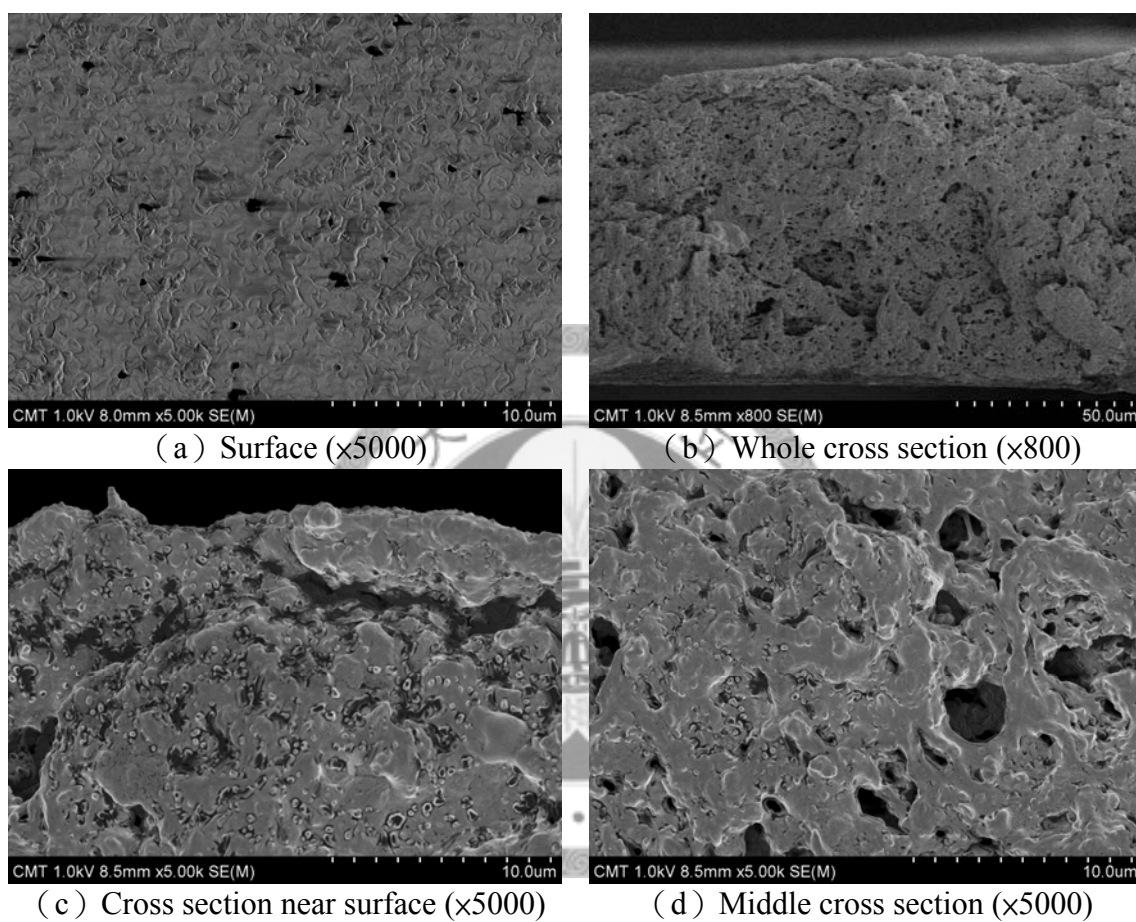


Fig. 5-20 The morphology of polypropylene membrane after soaking in 1.45 M D2EHPA containing 10,000ppm indium complexes. (6 hours ; 25°C)

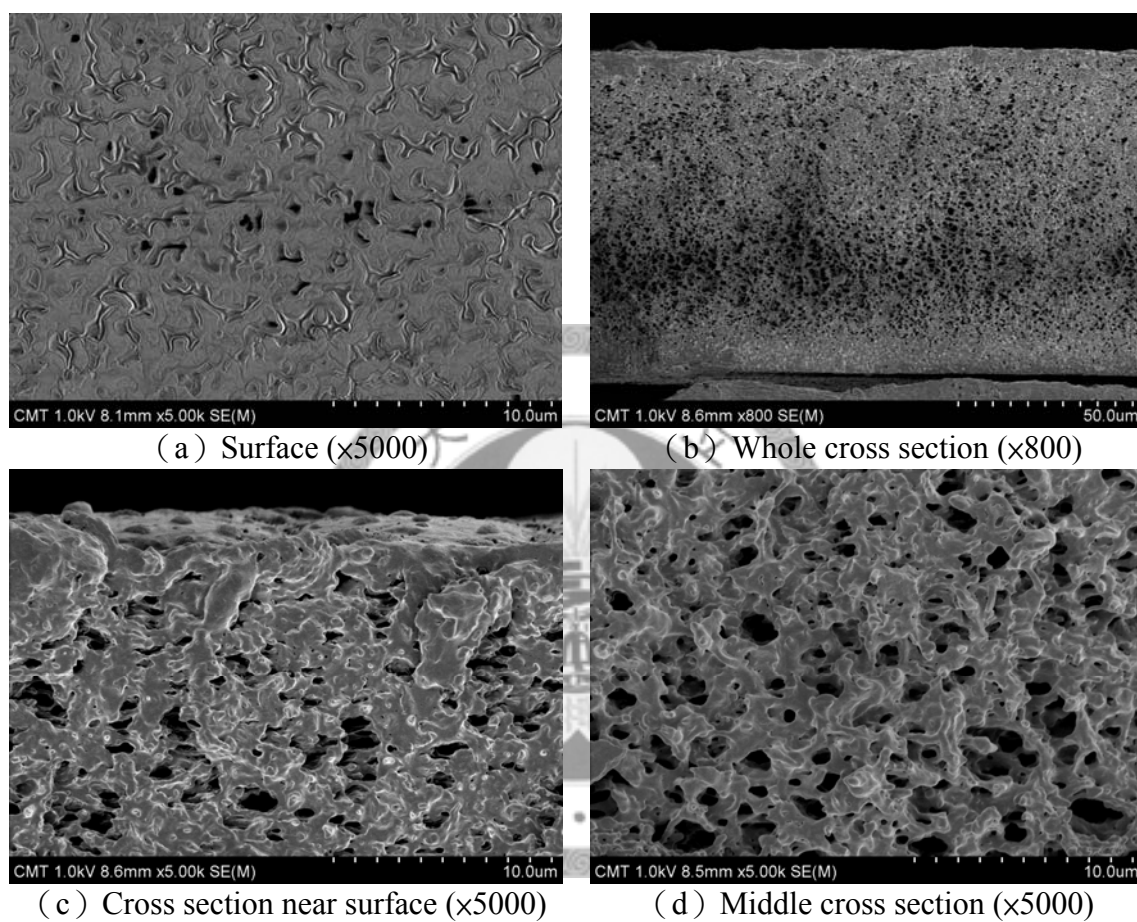


Fig. 5-21 The morphology of polypropylene membrane which was pretreated with dodecanol and then soaked in 1.45 M D2EHPA containing 10,000ppm indium complexes. (6 hours ; 25°C)

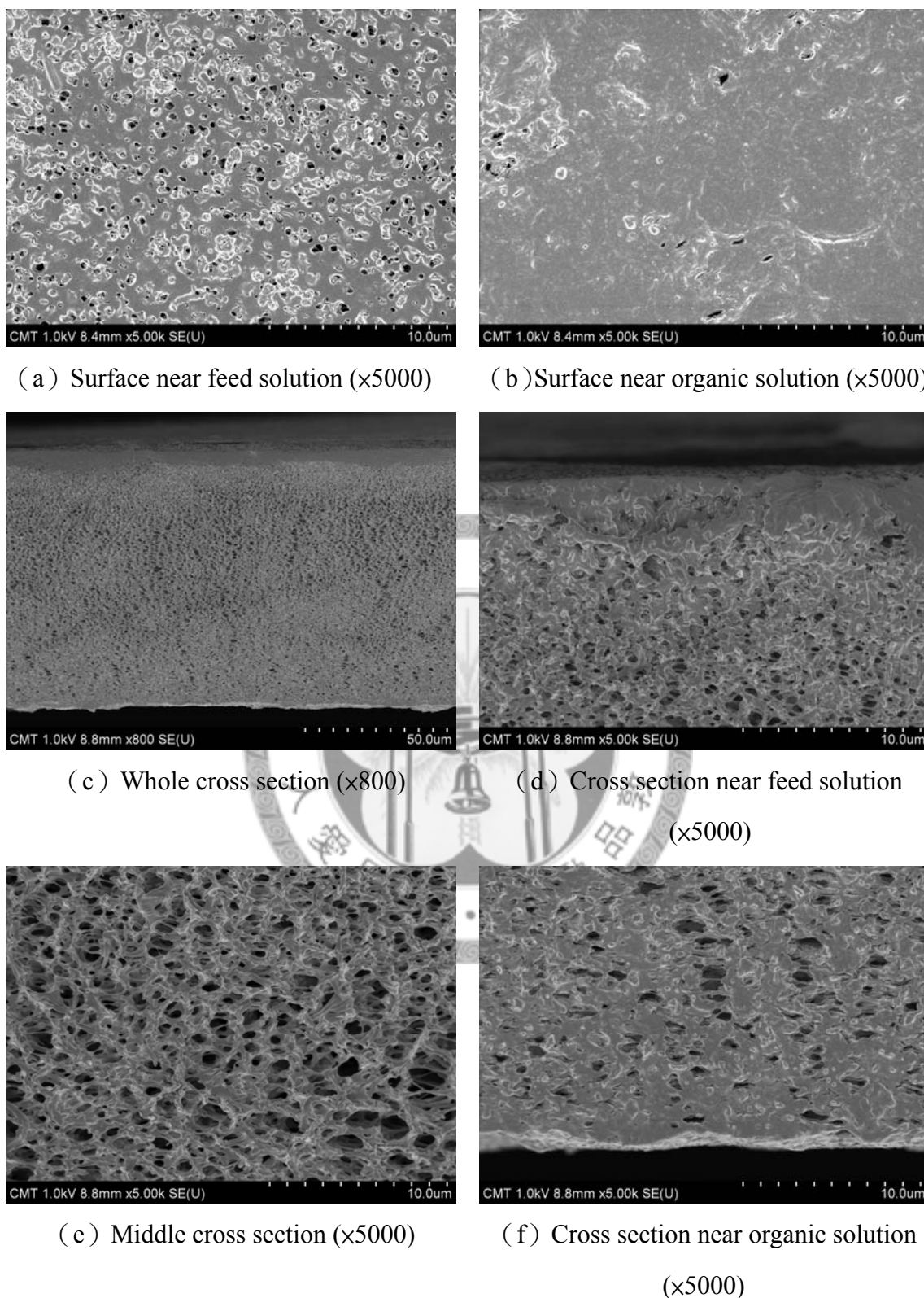


Fig. 5-22 The morphology of polypropylene membrane pretreated with dodecanol in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.6 M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C)

第三相生成所造成之膜結垢問題，在中空纖維模組中行支撐式液膜操作時，所造成的影響有二：一為處理效率降低；另一影響為第三相的生成過於嚴重而導致模組的管端 (tube side) 堵塞，使回收程序被迫停止。因此在膜材「改質」的方面，中原薄膜技術研發中心的劉英麟教授嘗試將 polypropylene 膜靠近進料溶液端的膜面改為親水材質，使有機相不易沿著支撐膜穿透至進料溶液端的膜面，如此一來，即使第三相於有機相中產生也不會導致中空纖維模組管端的堵塞。我們將改質後的薄膜置於 side-by-side cell 中，改質後的親水之膜面朝向進料溶液端，而未經改質的疏水膜面則朝向有機相-反萃相所組成之分散液端。我們以 0.6 M D2EHPA 及 10 vol% dodecanol 為有機相，以 5 M HCl 為反萃相，針對 10,000 ppm 之硝酸鉬溶液進行回收處理，並於 1 小時後將支撐膜取出 side-by-side cell，以 SEM 觀察膜結垢之情況。實驗前後之支撐膜分別如 Fig. 5-24 及 Fig. 5-25 所示。改質後的親水薄膜表面稍有破壞，而在膜孔堵塞方面，雖然 Fig. 5-25 中的截面及表面上皆可看到有第三相附著於支撐膜上，但相較於 Fig. 5-9 未改質之支撐膜實驗結果，可發現改質後的膜結垢情形已有大幅改善，截面及正面的膜孔隙度較高。而改質後的水相膜面，因為親水材質使有機溶液不易附著其上，故結垢情形得以改善。但我們發現，未經改質的截面及有機相膜面部分，第三相沈積的情形也同時獲得改善；故推測原因為改質後的薄膜表面孔徑較大且材質親水，故靠近改質膜面之孔洞可能被進料溶液所佔據，導致膜孔中有機相的厚度變薄，因此錯合物的擴散路徑縮短、錯合物的累積量減低，使膜結垢現象於有機相端亦得以改善，示意圖如 Fig. 5-23 所示。

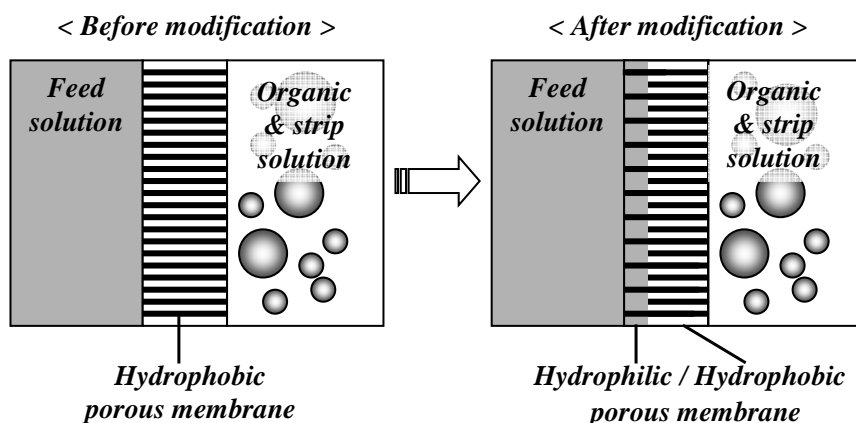


Fig. 5-23 Relationship between feed solution and pp membrane before and after the modification.

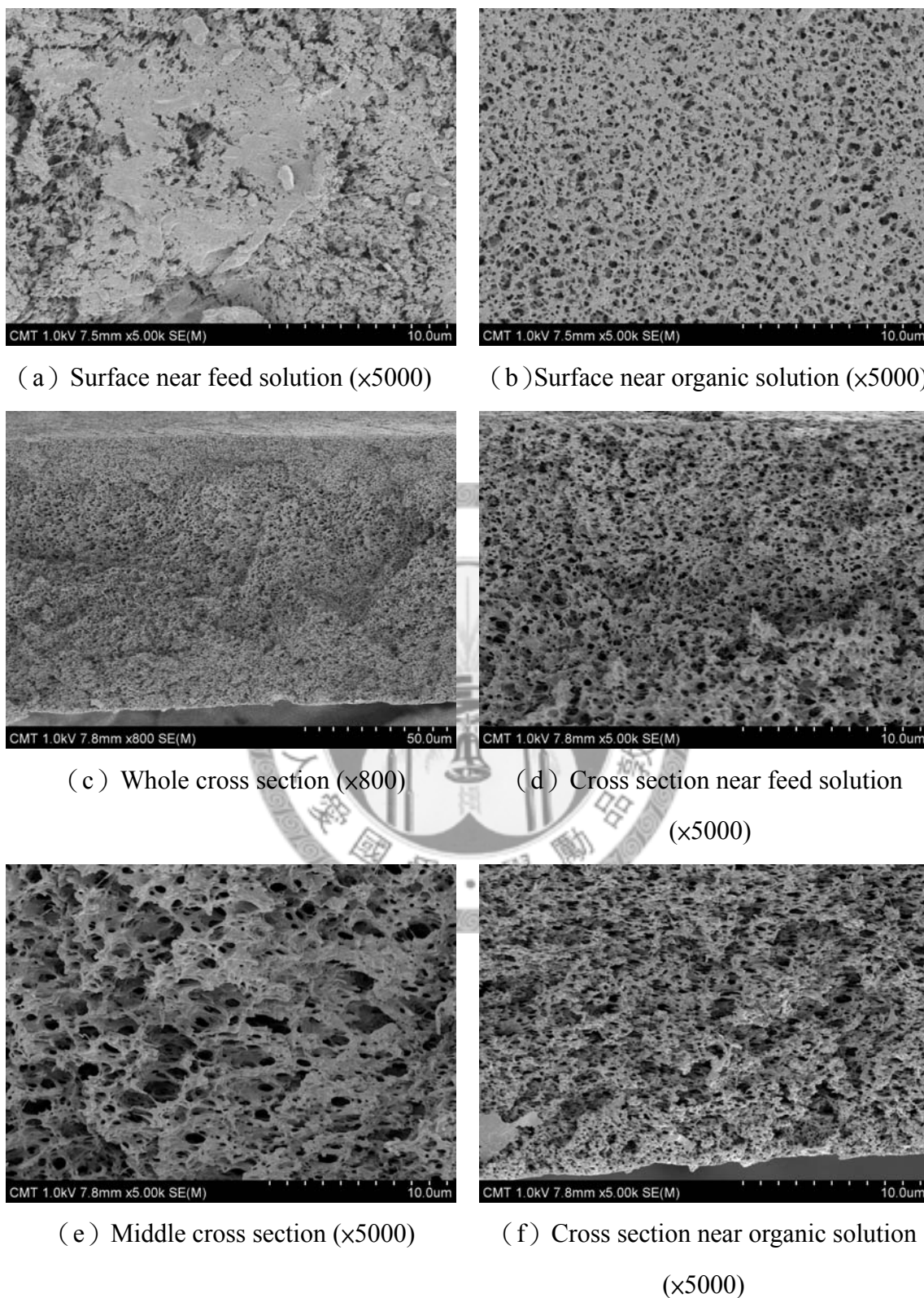


Fig. 5-24 The morphology of modified polypropylene membrane.

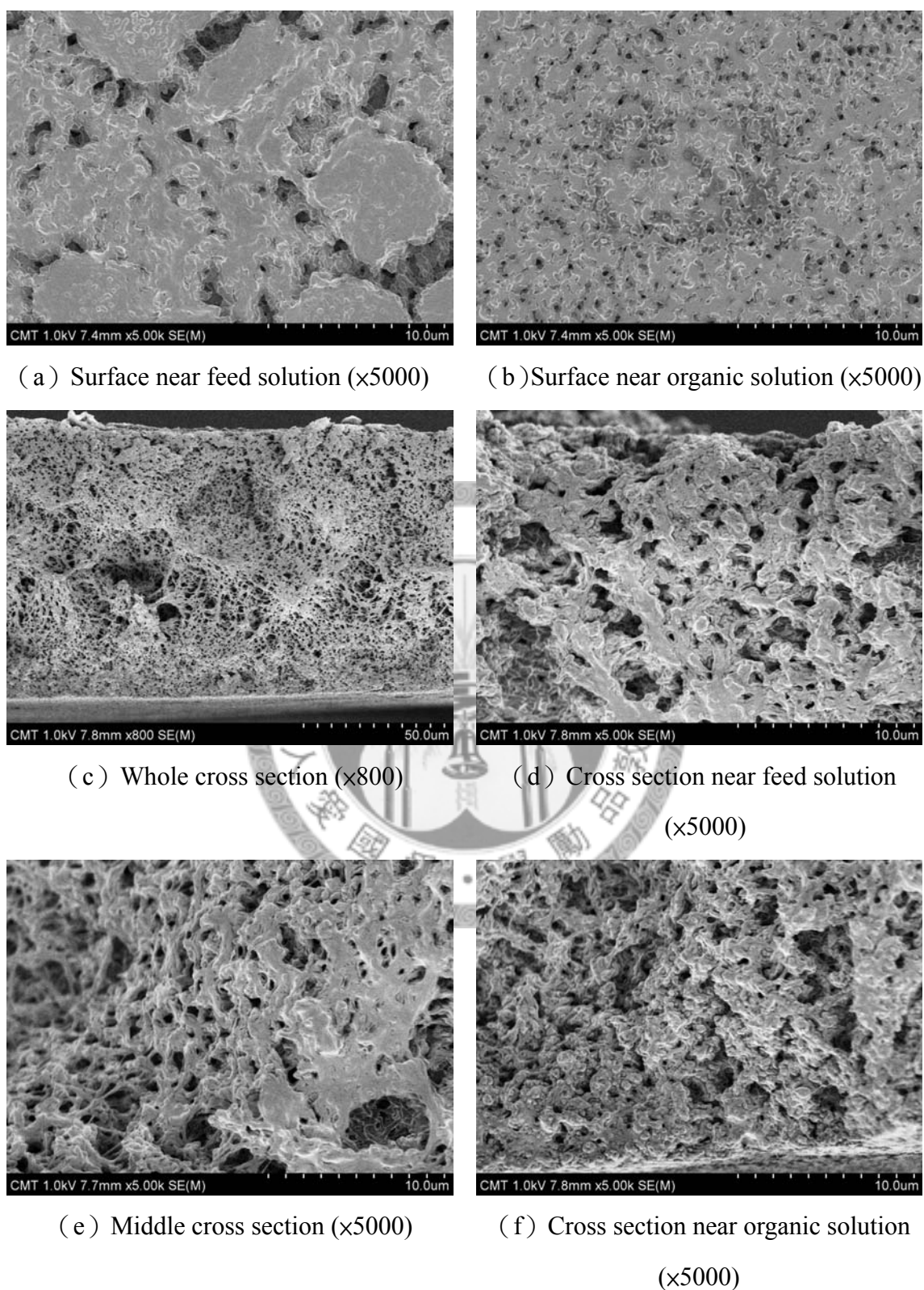


Fig. 5-25 The morphology of modified polypropylene membrane in side-by-side cell. (Feed : 10,000 ppm In^{3+} in HNO_3 , pH=0.9 ; Organic : 0.6 M D2EHPA and 10 vol% dodecanol in isopar-L ; Strip: 5M HCl ; 1 hr ; 25°C)

第六章 結論

本研究評估支撐式液膜中之不穩定現象（第三相造成的膜結垢現象）對回收程序的影響，並探討造成不穩定現象的機制，藉由對機制的瞭解來尋求改進方式，以提昇支撐式液膜的穩定性。

萃取劑與銻離子所形成之錯合物，於有機相中之溶解度有限，當錯合物於有機相中之濃度過高時，會沈澱析出成白色膏狀物，亦稱為第三相。於具分散反萃取相之支撐式液膜中，雖然有反萃取相以液滴狀分散於有機相中，因此反萃取速率快，但由於反萃取液滴無法進入疏水之 polypropylene 膜孔中，故錯合物於膜孔中僅能以擴散之方式傳遞。而本系統所使用之萃取劑 D2EHPA 萃取銻離子之速率高於 In-D2EHPA 錯合物於膜孔內之擴散速率，故使錯合物於膜孔中累積。當錯合物濃度達飽和時，即形成第三相，因而造成支撐膜結垢，使系統之回收效率降低。

我們嘗試調整有機相及進料相的濃度及組成，並針對膜材做研究，以改善膜結垢的現象。實驗以多孔之 polypropylene 平版膜於 side-by-side cell 中進行，並以 SEM 觀察膜結垢狀況，以模擬中空纖維模組之情形。實驗結果顯示：

- (1) 萃取劑濃度為 0.6 M D2EHPA 且進料溶液含 10000 ppm 時，膜結垢情形嚴重。而進料溶液的濃度降低至 200 ppm 時，由於銻離子萃取速率仍大於錯合物擴散速率，故結垢情況改善有限。而同為 200 ppm 時，草酸銻系統之萃取速率較硝酸銻系統慢，故錯合物累積速率較低，膜結垢情況較硝酸系統不嚴重。
- (2) 當操作溫度由 25°C 升至 50°C 時，膜結垢的情形無明顯改善。
- (3) 未負載金屬離子萃取劑可幫助錯合物分散、增加其溶解度，但於本系統中，增加萃取劑的濃度由 0.05 M、0.6 M 至 1.45M 時，卻使第三相於支撐膜中之沈積更為嚴重。原因為 D2EHPA 之萃取速率快，而錯合物於膜孔中擴散又慢，使膜孔中之萃取劑幾乎達到飽和狀態。因此當萃取劑濃度愈高時，飽和之錯合物愈多，而使膜孔堵塞現象愈嚴重。
- (4) 修飾劑 dodecanol 之添加可幫助錯合物於有機相中溶解，但其添加比例需視萃取劑濃度增加而增加。當 D2EHPA 濃度為 1.45 M，而 dodecanol 用量由 0 vol% 增加至 30 vol% (1.32 M) 時，兩系統之膜堵塞情況差異不大。但當 D2EHPA

濃度為 0.05 M 時，dodecanol 的用量由 0 vol% 增加至 10 vol% (0.44 M) 時，膜結垢情況有大幅的改善。證明當修飾劑相較於萃取劑之濃度夠高時，可幫助抑制第三相的形成。

- (5) Polypropylene 膜材對 In-D2EHPA 錯合物之親和性佳，使錯合物易吸附於薄膜表面。此現象可能造成錯合物於溶液中之局部濃度過高而析出，甚至可能造成錯合物擴散減慢。因此我們嘗試將 Polypropylene 膜材先以 dodecanol 浸泡，一方面可降低錯合物對膜材之吸附性，一方面增加膜孔內錯合物之溶解度。實驗結果顯示，雖然此處理程序無法完全抑制第三相的生成，但確實可使膜結垢的情形改善。
- (6) 我們將接觸進料溶液端之支撐膜膜面加以改質，使成親水性，則可抑制有機相附著於其上，有效改善親水端膜面的堵塞狀況。而由於部分膜材已親水化，導致有機相於支撐膜中之膜厚變薄，使錯合物的擴散路徑縮短，因此錯合物累積速率較緩，使未經改質之支撐膜，其膜結垢的狀況也同時獲得改善。



參考文獻

1. Marr, R. and A. Kopp, Liquid Membrane Technology - a Survey of Phenomena, Mechanisms, and Models. *International Chemical Engineering*, 1982. 22(1): p. 44-60.
2. Kemperman, A.J.B., D. Bargeman, T. Vandenboomgaard and H. Starthmann, Stability of Supported Liquid Membrane: State of the Art. *Separation Science and Technology*, 1996. 31(20): p. 2733-2762.
3. Danesi, P.R., Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes. *Separation Science and Technology*, 1984. 19(11-12): p. 857-894.
4. Ho, W.S.W., B. Wang, T.E. Neumuller and J. Roller, Supported Liquid membranes for Removal and Recovery of Metals from Waste Waters and Process Streams. *Environmental Progress*, 2001. 20(2): p. 117-121.
5. Ho, W.S.W. and T.K. Poddar, New Membrane Technology for Removal and Recovery of Chromium from Waste Waters. *Environmental Progress*, 2001. 20(1): p. 44-52.
6. Fabiani, C., M. Merigiola, G. Scibona and A.M. Castagnola, Degradation of Supported Liquid Membranes under an Osmotic-Pressure Gradient. *Journal of Membrane Science*, 1987. 30(1): p. 97-104.
7. Danesi, P.R., L. Reichleyinger and P.G. Rickert, Lifetime of Supported Liquid Membranes - the Influence of Interfacial Properties, Chemical Composition and Water Transport on the Long-Term Stability of the Membranes. *Journal of Membrane Science*, 1987. 31(2-3): p. 117-145.
8. Belfer, S. and S. Binman, Immobilized Extractants - Selective Transport of Magnesium and Calcium from a Mixed Chloride Solution via a Hollow Fiber Module. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990. 40(11-12): p. 2073-2085.
9. Ritcey, G.M. and A.W. Ashbrook, Solvent Extraction - Principles and Applications to Process Metallurgy - part 1. Elsevier Science Publishers B. V., 1984. Amsterdam.
10. Chiarizia, R., Application of Supported Liquid Membranes for Removal of Nitrate, Technetium(VII) and Chromium-(VI) from Groundwater. *Journal of Membrane Science*, 1991. 55(1-2): p. 39-64.
11. Yurtov, E.V. and N.M. Murashova, Gels, Emulsions, and Liquid Crystals in Extraction Systems with Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2007. 41(5): p. 737-742.
12. Kertes, A.S. and C.J. King, Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic-Acids. *Biotechnology and Bioengineering*, 1986. 28(2): p. 269-282.
13. King, C.J., Amine-Based Systems for Carboxylic-Acid Recovery. *Chemtech*, 1992. 22(5): p. 285-291.
14. Zhang, J. and Y.Y. Dai, Extraction Technique Based on Chemical Complexation

- and Its Applications. Modern Chemical Industry, 2000. 20(2): p. 19-22.
15. Cao, Y.Q., W. Qin and Y.Y. Dai, Third-Phases Behavior in Extraction of Oxalic Acid with Trioctylamine. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2003. 54(5): p. 585-589.
 16. Rousseau, R.W., *Handbook of Separation Process Technology*. John Wiley & Sons, 1987. New York.
 17. 王樹楷, 銅冶金. 冶金工業出版社, 2007. 北京.
 18. 戴猷元, 秦煒, 張瑾及單欣昌, 有機物絡合萃取技術. 化學工業出版社, 2007. 北京.
 19. Rydberg, J., C. Musikas and G.R. Choppin, *Principles and Practices of Solvent Extraction*. Marcel Dekker, Inc., 1992. New York.
 20. Marcus, Y. and A.S. Kertes, *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*. John Wiley & Sons, 1969. Jerusalem.
 21. Sato, T., H. Watanabe and H. Nakamura, Extraction of Lactic, Tartaric, Succinic, and Citric Acids by Trioctylamine. *Bunseki Kagaku*, 1985. 34: p. 559-563.
 22. Tamada, J.A. and C.J. King, Extraction of Carboxylic-Acids with Amine Extractants -III- Effect of Temperature, Water Coextraction, and Process Considerations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1990. 29(7): p. 1333-1338.
 23. Akiba, K. and H. Freiser, The Role of the Solvent in Equilibrium and Kinetic Aspects of Metal Chelate Extractions. *Analytica Chimica Acta*, 1982. 136: p. 329-337.
 24. Muller, W. and R.M. Diamond, The Extraction of Hydrohalic Acids by Trilaurylamine. *Journal of Physical Chemistry*, 1966. 70(11): p. 3469-3479.
 25. Ferraro, J.R., Solvent Effects on the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds. *Applied Spectroscopy*, 1963. 17(1): p. 12-14.
 26. Healy, T.V., Synergism in the Solvent Extraction of Di-Valent, Tri Valent and Tetravalent Metal Ions - Synergic Effects in So-Called Inert Diluents. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 1961. 19(3-4): p. 328-339.
 27. Marinova, M., J. Albet, J. Molinier and G. Kyuchoukov, Specific Influence of the Modifier (1-Decanol) on the Extraction of Tartaric Acid by Different Extractants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. 44(17): p. 6534-6538.
 28. Sasaki, Y., Z.X. Zhu, Y. Sugo, H. Suzuki and T. Kimura, Extraction Capacity of Diglycolamide Derivatives for Ca(II), Nd(III) and Zr(IV) from Nitric Acid to n-Dodecane Containing a Solvent Modifier. *Analytical Sciences*, 2005. 21(10): p. 1171-1175.
 29. Huo, X.P., W. Qin, X.W. Sun and Y.Y. Dai, Recovery of Chromium(III) by Solvent Extraction with D2EHPA. *Journal of Chemical and Engineering of Chinese University*, 2007. 21(5): p. 849-852.

30. Porter, M.C., Handbook of Industrial Membrane Technology. Noyes Publications, 1988. New Jersey.
31. Shean, G.M. and K. Sollner, Carrier Mechanisms in Movement of Ions across Porous and Liquid Ion Exchanger Membranes. Annals of the New York Academy of Sciences, 1966. 137(A2): p. 759-776.
32. Baker, R.W., M.E. Tuttle, D.J. Kelly and H.K. Lonsdale, Coupled Transport Membranes -1- Copper Separations. Journal of Membrane Science, 1977. 2: p. 213-233.
33. Li, N.N. and N.J. Somerset, Separating Hydrocarbons with Liquid Membranes. United State Patent Office: 3410794, 1968.
34. Baker, R.W., Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons, 2004. West Sussex.
35. Chiarizia, R., Stability of Supported Liquid Membranes Containing Long-Chain Aliphatic-Amines as Carriers. Journal of Membrane Science, 1991. 55(1-2): p. 65-77.
36. Neplenbroek, A.M., D. Bargeman and C.A. Smolders, Mechanism of Supported Liquid Membrane Degradation - Emulsion Formation. Journal of Membrane Science, 1992. 67(2-3): p. 133-148.
37. Zha, F.F., A.G. Fane, C.J.D. Fell and R.W. Schofield, Critical Displacement Pressure of a Supported Liquid Membrane. Journal of Membrane Science, 1992. 75(1-2): p. 69-80.
38. Prasad, R. and K.K. Sirkar, Dispersion-Free Solvent-Extraction with Microporous Hollow-Fiber Modules. Aiche Journal, 1988. 34(2): p. 177-188.
39. Dahuron, L. and E.L. Cussler, Protein Extractions with Hollow Fibers. Aiche Journal, 1988. 34(1): p. 130-136.
40. Prasad, R. and K.K. Sirkar, Hollow Fiber Solvent-Extraction - Performances and Design. Journal of Membrane Science, 1990. 50(2): p. 153-175.
41. Alexander, P.R. and R.W. Callahan, Liquid Liquid Extraction and Stripping of Gold with Microporous Hollow Fibers. Journal of Membrane Science, 1987. 35(1): p. 57-71.
42. Teramoto, M., H. Matsuyama, T. Yamashiro and S. Okmoto, Separation of Ethylene from Ethane by a Flowing Liquid Membrane Using Silver-Nitrate as a Carrier. Journal of Membrane Science, 1989. 45(1-2): p. 115-136.
43. Sengupta, A., R. Basu and K.K. Sirkar, Separation of Solutes from Aqueous Solution by Contained Liquid Membranes. Aiche Journal, 1988. 34(10): p. 1698-1708.
44. Raghuraman, B. and J. Wiencek, Extraction with Emulsion Liquid Membranes in a Hollow-Fiber Contactor. Aiche Journal, 1993. 39(11): p. 1885-1889.
45. Hu, S.Y.B. and J.M. Wiencek, Emulsion-Liquid-Membrane Extraction of Copper Using a Hollow-Fiber Contactor. Aiche Journal, 1998. 44(3): p. 570-581.

-
46. Baes, C.F., R.A. Zingaro and C.F. Coleman, The Extraction of Uranium(VI) from Acid Perchlorate Solutions by Di-(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid in Normal-Hexane. *Journal of Physical Chemistry*, 1958. 62(2): p. 129-136.
47. Kumar, S. and G.L. Tulasi, Aggregation vs. Breakup of the Organic Phase Complex. *Hydrometallurgy*, 2005. 78(1-2): p. 79-91.

