

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

摻合金屬離子吸附劑之薄膜製備方法研究

The Study for Preparation of membranes Compositied with a Metal Ions  
Adsorbent

計畫編號：1012001INER004

受委託機關(構)：國立高雄應用科技大學

計畫主持人：楊文都

聯絡電話：07-3814526 分機 5116

E-mail address：ywd@cc.kuas.edu.tw

核研所聯絡人員：林國明

報告日期：2012 年 12 月 05 日

## 目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
貳、研究方法與過程.....	4
一、實驗藥品.....	5
(一) 纖維素複合膜所用藥品.....	5
(二) 金屬離子過濾實驗所用藥品.....	5
二、分析儀器.....	6
(一) X-光繞射分儀.....	6
(二) 能量分散分析儀.....	6
(三) 穿透式電子顯微鏡.....	7
(四) 原子吸收光譜儀.....	7
(五) 拉力試驗機.....	7
三、實驗程序.....	7
(一) 纖維素複合型薄膜製備.....	8
(二) 吸附過濾系統.....	9
參、主要發現與結論.....	10
一、吸附劑粉體 SEM、TEM 與能量分散分析儀(EDS).....	10
二、掃描式電子顯微鏡(SEM)分析.....	11
三、能量分散分析儀(EDS).....	12
四、X-光繞射儀分析 (XRD).....	13
五、拉伸試驗.....	15
六、吸附過濾試驗.....	17

七、結論.....	20
肆、參考文獻.....	21

## 中文摘要

本計畫使用醋酸纖維素(cellulose acetate, CA)與單鈉鈦酸鹽(sodium nonatitanate, SNT)，藉由相變換法，製備 CA/SNT 複合型薄膜，以達到能有效處理酸性放射性廢水中所含之鈾系元素(如鈾等)，再以 XRD、TGA、SEM、AA 等，了解 CA/SNT 複合膜的反應生成機構，以探討製程對結構及吸附性能的影響。

本研究發現，在纖維素與吸附劑比例為 1:1.5 所製備之複合膜移除率為 59.43%。

**關鍵詞：**化學沉澱法、MST、吸附劑、 $H_2O_2$ 、放射性廢料。

## **Abstract**

This proposal applied cellulose acetate (CA) and sodium nonatitanate (SNT) as raw materials to prepare composited membranes of CA/SNT by phase transformation technique. The as-prepared membranes can effectively reduce Actinides elements concentrations, such as  $\text{Nd}^{5+}$ . The reaction mechanism of CA/SNT composited membrane and effect of adsorption in different parameter will be investigated by using XRD, TGA, SEM, AA techniques.

This study found that the removal rate of CA/SNT composited membrane prepared by mixing cellulose with adsorbent in a ratio of 1:1.5 is about 59.43%.

**Keywords:** cellulose acetate, sodium nonatitanate, Actinides, radioactive waste water.

## 壹、計畫緣起與目的

由於核工業之生產會伴隨著大量的高放射性廢料，為一種極強的環境汙染物。因放射性物質的毒性及其輻射對人體有傷害作用。單鈉鈦酸鹽(sodium nonatitanate, SNT)是一種無機、長纖維和結晶相不佳的吸附材料，在強鹼性、高鈉含量的溶液中，對 Sr 及放射性同位素的吸收具有高度選擇性。塞凡納國家實驗室(Savannah River National Laboratory, SRS)在高濃度的廢水溶液中，使用 MST 泥漿移除  $^{90}\text{Sr}$  和放射性核素，具良好之功效。目前，對於低濃度核廢物廣泛採用分離技術主要有：固相萃取光度法[1]、離子交換法[2]、固相萃取-高效液相色譜法[3]和電化學沉積法[4]等。

薄膜化學技術有一可廣泛的應用於各種工業，例如：製備高純水、移除或還原毒性物質，或從工業廢水中回收有價值的成分，也適用於食品業及製藥業。隨著薄膜技術的出現，分離、濃縮、純化已成為耗能低、操作簡易的現代工業化高效率單元操作組件 [5-7]。

在不同高分子材料所製備的薄膜中，醋酸纖維之應用廣泛且非常獨特，例如：韌性佳、高生物相容性、良好的脫鹽能力、高滲透力且相對低廉的成本[8-11]。因此廣泛的應用於逆滲透過濾及氣體分離[12-14]。

藉由在微米尺寸下無機氧化物的添加，及添加奈米尺寸聚合物溶液所製備而成有機-無機混合型薄膜。無機相的存在，可以限制聚合物分子鏈間的移動，增加聚合物分子鏈間的距離。在分子鏈間有限的移動有利於平均距離的增加，同時改善薄膜孔隙率及穩定性

[15]。

## 貳、研究方法與過程

相轉換法 (phase inversion) [16][17]: 所謂相轉換法是使高分子由溶液中沈澱出來成為連續相的凝膠 (gel)，將凝膠烘乾後即為薄膜。相轉換法為一般工業上或是實驗室中，最常使用的製膜方法。

此法在製備薄膜之過程中，通常選用由非溶劑、溶劑及高分子所組成的三成份系統；其中非溶劑 (nonsolvent) 為一可與溶劑互溶，也可溶解高分子之液體，一般為有機溶劑。

高分子為構成薄膜結構的主要成份，而依照薄膜用途之不同，所選擇之高分子亦有所差異。浸漬沉澱法的製備步驟如下所述：首先將非溶劑／溶劑／高分子循一定比例配製成製膜液，然後把溶液均勻平鋪於玻璃板上，接著浸漬入以非溶劑為主之沈澱槽中；當製膜液浸漬於沈澱液中時，由於製膜液與沈澱液間化學勢能之差異，造成溶劑與非溶劑在製膜液和沈澱液接觸界面上發生相互的質量傳送；使得製膜液之濃度改變而成為不穩定狀態，高分子乃產生結晶 (crystallization) 或液－液相分離 (liquid-liquid phase separation)，而使其與非溶劑及溶劑分離形成連續相，最後經由乾燥處理將低分

子量成分抽出便形成薄膜之孔隙結構。

本研究使用核研所之吸附劑與醋酸纖維素(cellulose acetate , CA)及三醋酸纖維素(Tri-acetyl Cellulose , TAC)複合，製備成複合型薄膜，並研究在高放射性廢物溶液中除去 Sr，以評估可替代材料和方法。將不同添加量吸附劑粉體與 CA 及 TAC 製得複合薄膜，探討其分散性與吸附能力。

## 一、 實驗藥品

### (一)纖維素複合膜所用藥品

1.醋酸纖維素(cellulose acetate , CA)：

分子式： $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，廠牌：SHOWA

2.三醋酸纖維素(Tri-acetyl Cellulose , TAC)：

分子式： $C_6H_7O_2(OOCH_3)_3$ ，廠牌：SHOWA

3.N-甲基吡咯烷酮(1-Methyl-2-pyrrolidone , NMP)

分子式： $C_5H_9NO$ ，廠牌：TCI

4.吸附劑粉體，核研所

5.超純水：

分子式 $H_2O$ ，分子量18 g/mole，純度 $\geq 98\%$

### (二)金屬離子過濾實驗所用藥品

1.硝酸鋇 (Strontium Nitrate)：

分子式： $Sr(NO_3)_2$ ，分子量：211.62 g/mole 廠牌：

Merk 純度：99%



2. 氯化鉀(Potassium chloride)

分子式：KCl，分子量：211.62 g/mole 廠牌：

SHOWA 純度：99.5%

3. 超純水：

分子式H<sub>2</sub>O，分子量18 g/mole，純度≥98%

## 二、 分析儀器

**(一) X-光繞射分析儀 (X-ray Diffractometer ) 廠牌及型號：  
PANalytical；X Pert PRO**

用 X-光繞射儀 (XRD, PANalytical；X Pert PRO)，以銅靶對吸附劑與複合膜做 X-光繞射分析，由繞射圖探討相變化行為。

**(二) 能量分散分析儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)  
廠牌及型號：Philips；XL-40**

元素分析原理乃利用收集訊號中的 X-Ray 射線，個別表面的元素具有本身特性射線，因而可判斷表面的元素組成。

**(三) 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electronic Microscopy, TEM)：廠牌及型號：Philips：CM-200 TWIN**

以穿透式電子顯微鏡在 10~80 萬倍之倍率下觀察樣品，可看到粉末之微觀形貌與粒徑之大小。TEM 樣品製備法則是先將欲觀察之樣品粉末溶於丙酮，並置於超音波震盪器中使粉末粒子均勻分散在液體裡，再吸取此溶液滴在鍍好碳膜之銅網

上，乾燥 60 °C，24 小時，粒子會附著在銅網上，此時便可放入 TEM 中觀察。

**(四) 原子吸收光譜儀(Atomic absorption spectrometer,AA) 廠牌及型號：ICE-3000**

測定特定元素含量時，用該元素的銳線光源發射出特徵輻射，試液在原子化器中發生霧化並解離為氣態基態原子，它吸收通過該區的元素特徵輻射使後者得到減弱，經過色散系統和檢測系統後測得吸光度，最後根據吸光度與被測定元素濃度之間的線性關係，進行該元素的定量分析。

**(五) 拉力試驗機(Material Testing Machine) 廠牌及型號：廠牌及型號：弘達儀器：HT-2102AP**

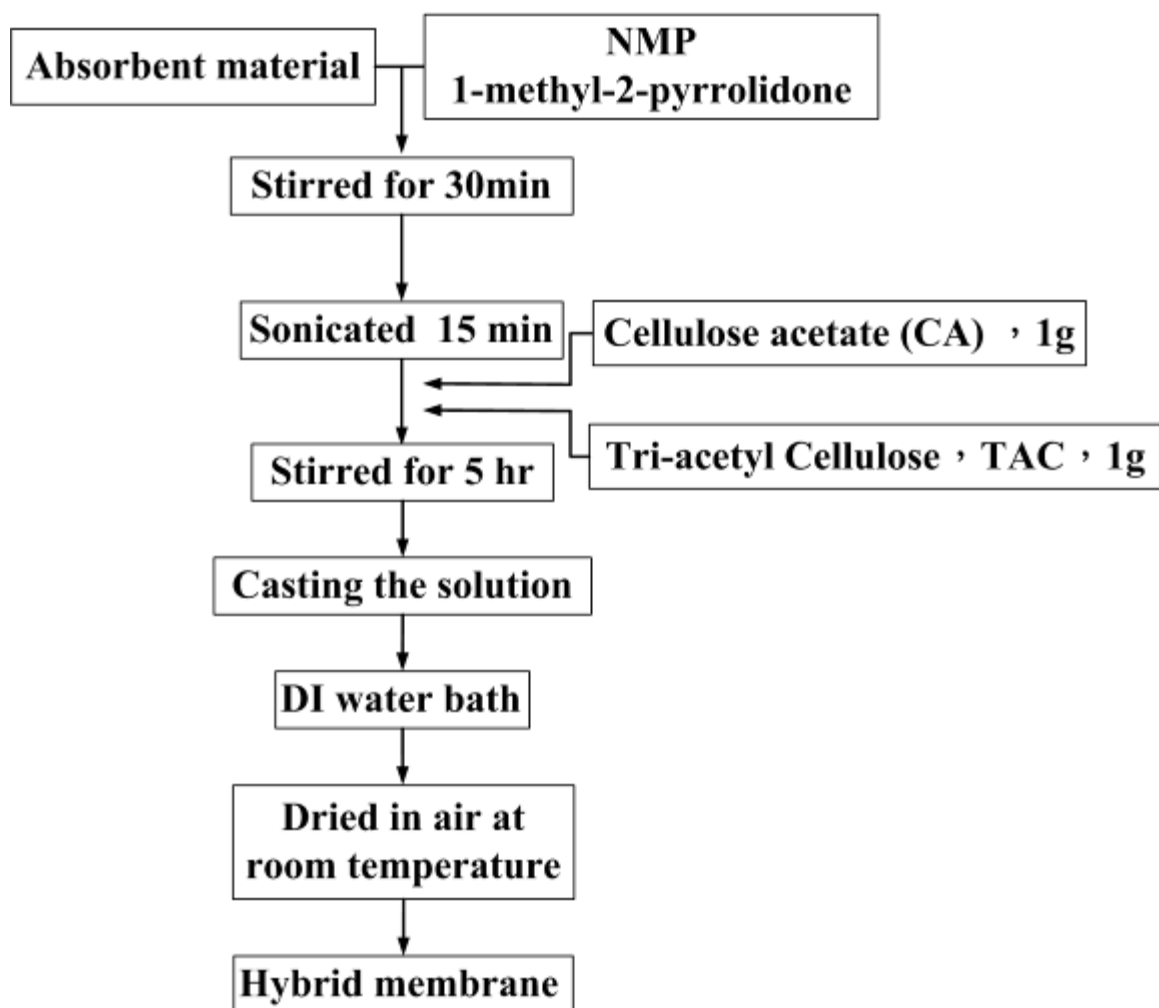
拉伸試驗是用來測試材料在靜止狀態所承受的荷重受到緩慢增加負荷時的抵抗能力。拉伸過程中，試片的兩端被夾緊且同時受到軸向的拉力，結果會使得試片在平行作用力的方向產生伸長的現象，藉此測定複合膜的抗拉強度。

### **三、實驗程序**

**(一) 纖維素複合型薄膜製備**

首先秤取吸附劑粉末與 NMP(1-methyl-2-pyrrolidone)，攪拌 30 分鐘，再以超音波震盪 15 分鐘後，分別加入 1g 的醋酸纖維

素(Cellulose acetate (CA))與三醋酸纖維素(Tri-acetyl Cellulose) , 攪拌 5 小時形成黏膠。將黏膠倒入玻璃培養皿內，經水浴移除 NMP 後，再經過乾燥，可製備得到不同吸附劑添加量之複合膜。系統流程如圖一所示。

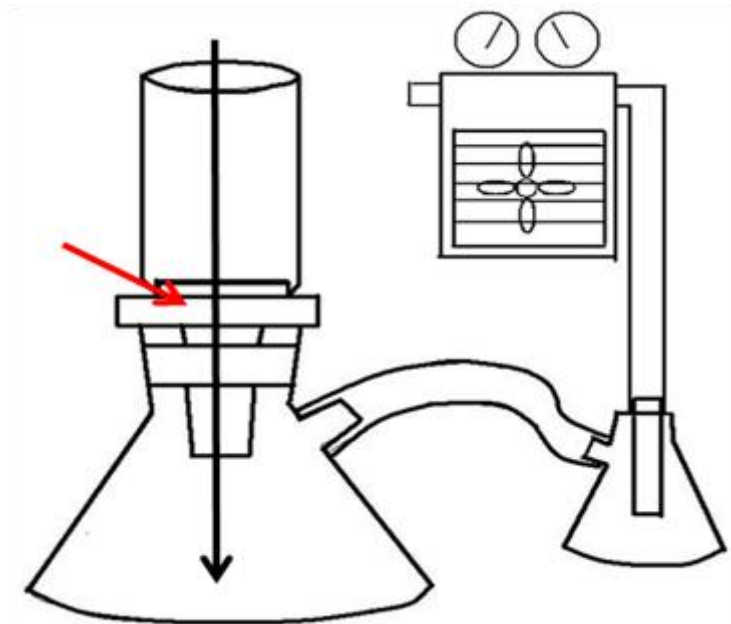


圖一、纖維素複合型薄膜製備流程圖

## (二) 吸附過濾系統

本研究所使用之吸附實驗裝置如圖二，配製 100 ppm 硝酸鋇溶液體積為 100 mL，將所製備的纖維素複合膜置於濾裝置上，如圖二紅色箭頭處，再將配製硝酸鋇水溶液倒入進行抽氣過濾。

收集過濾後硝酸鋇水溶液，以 AA 分析殘餘的鋇離子濃度，可求得纖維素複合膜對鋇離子的移除率。

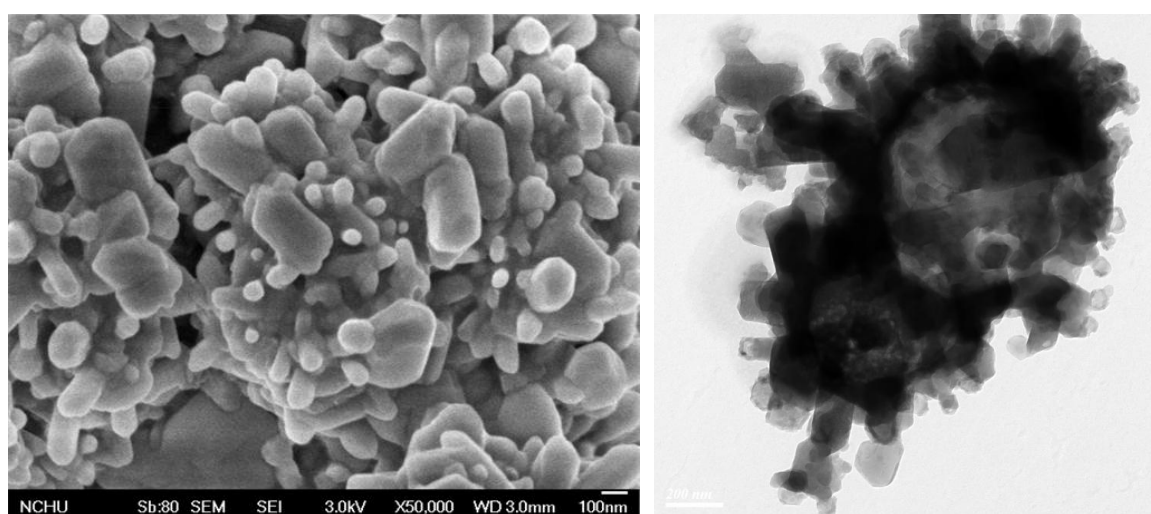


圖二、過濾裝置示意圖

### 參、主要發現與結論

#### 一、 吸附劑粉體 SEM、TEM 與能量分散分析儀(EDS)

圖三為吸附劑粉末的 SEM、TEM 與 EDS 分析，由 SEM 與 TEM 可看出粉體外觀呈短柱棒狀聚集形成 1  $\mu\text{m}$  的球型顆粒。由 EDS 能量分散分析儀可看出粉體主要為 O、Na、Al、Si 四種元素組合而成。



Element	Atomic%
O	61.07
Na	15.14
Al	10.91
Si	12.88

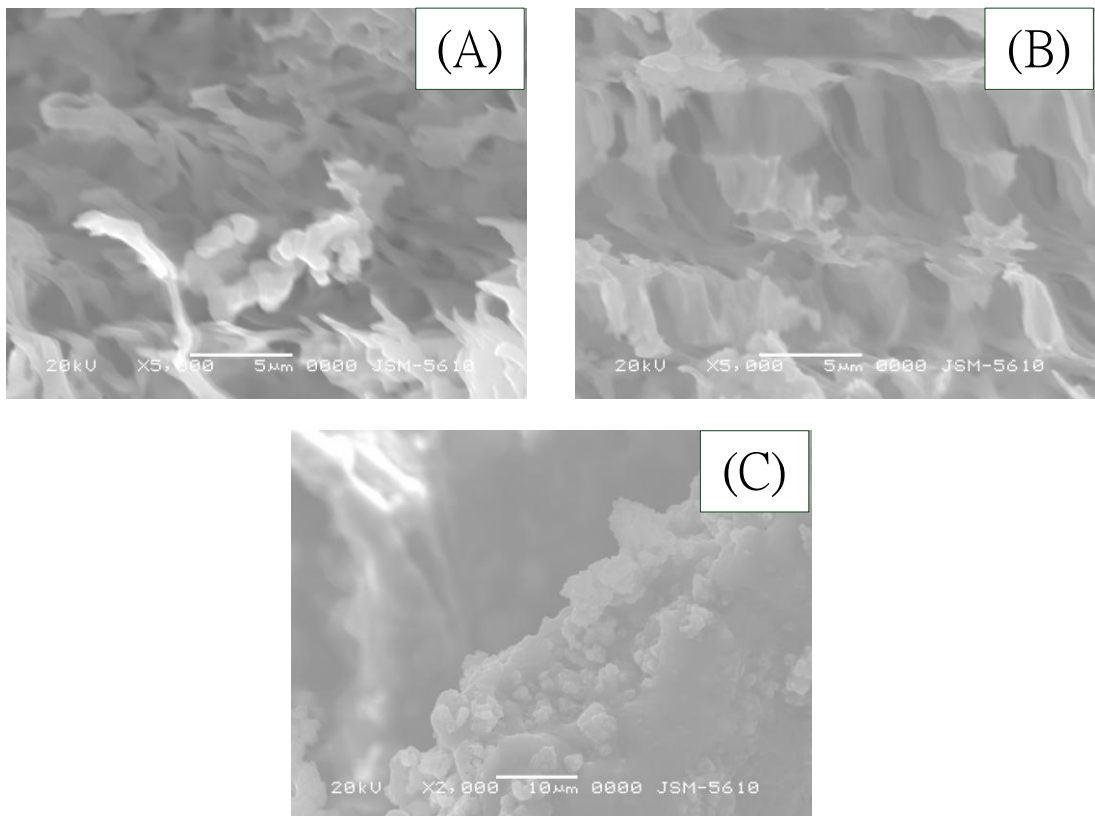
Element	Atomic%
O	62.84
Na	14.42
Al	10.97
Si	11.77

圖三、吸附劑粉末 SEM、TEM 圖及 EDS 分析

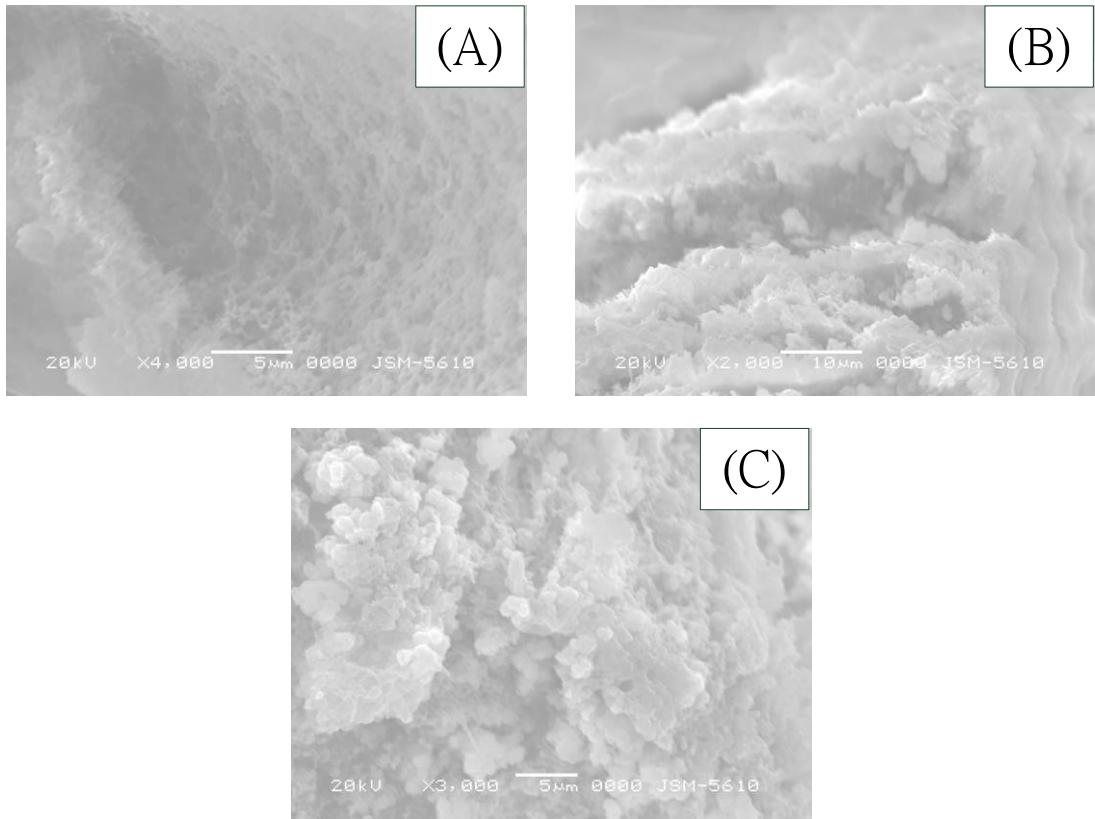
## 二、 掃描式電子顯微鏡(SEM)分析

圖四為不同添加量吸附劑之醋酸纖維素複合膜 SEM 圖，所製備的複合膜厚度約為 0.3 mm，其橫截面皆為海綿狀孔隙結構，吸附劑添加量在 0.5 g 的時候分布均勻，仍維持海綿狀孔隙結構，隨著添加量的提高在膜體上有團聚現象的產生。

圖五為不同添加量吸附劑之三醋酸纖維素複合膜 SEM 圖，複合膜厚度約為 0.2~0.3 mm，橫截面與醋酸纖維素同為海面狀孔隙結構，與醋酸纖維素相同，在高吸附劑添加量時有團聚現象的產生。



圖四、不同添加量吸附劑與醋酸纖維素複合膜 SEM 圖  
(A) CA : P = 1 : 0 (B) CA : P = 1 : 0.5 (C) CA : P = 1 : 1



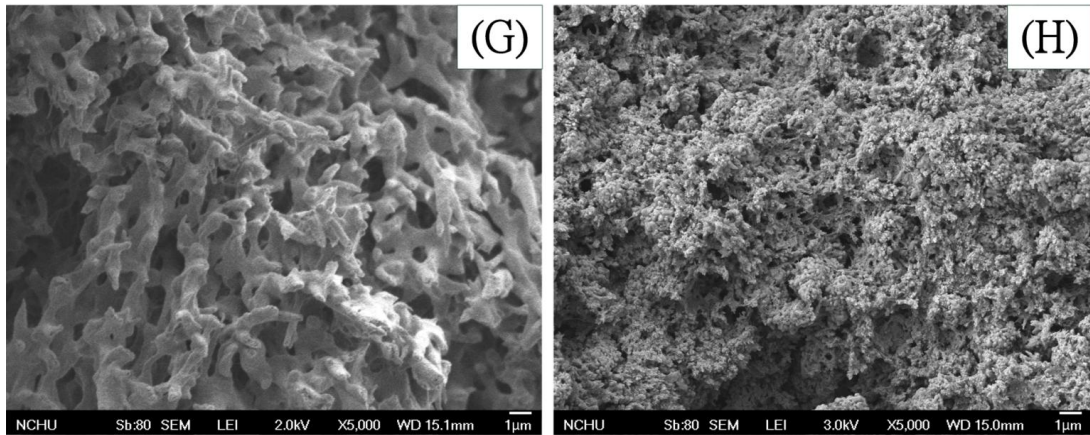
圖五、不同添加量吸附劑與三醋酸纖維素複合膜 SEM 圖  
(A)TAC : P = 1 : 0 (B) TAC : P = 1 : 0.5 (C) TAC : P = 1 : 1

### 三、 能量分散分析儀(EDS)

本研究以兩種不同纖維素，不同吸附劑添加量所製備的複合膜採用能量分散分析儀，經電子撞擊後所釋出之 X 射線，可分析樣品中化學成份種類與含量，屬於半定量分析。

圖六為分別為最高移除率纖維素複合膜 EDS 分析結果，其中 C 元素為纖維素所產生，由 EDS 分析結果可看出吸附劑粉體

皆負載於纖維素膜體上，與 SEM 結果相符。



Element	Atomic%
C	52.17
O	42.3
Na	2.28
Al	1.54
Si	1.64

Element	Atomic%
C	40.54
O	45.14
Na	5.72
Al	4.34
Si	4.26

圖六、最佳移除率之複合膜及 EDS 分析

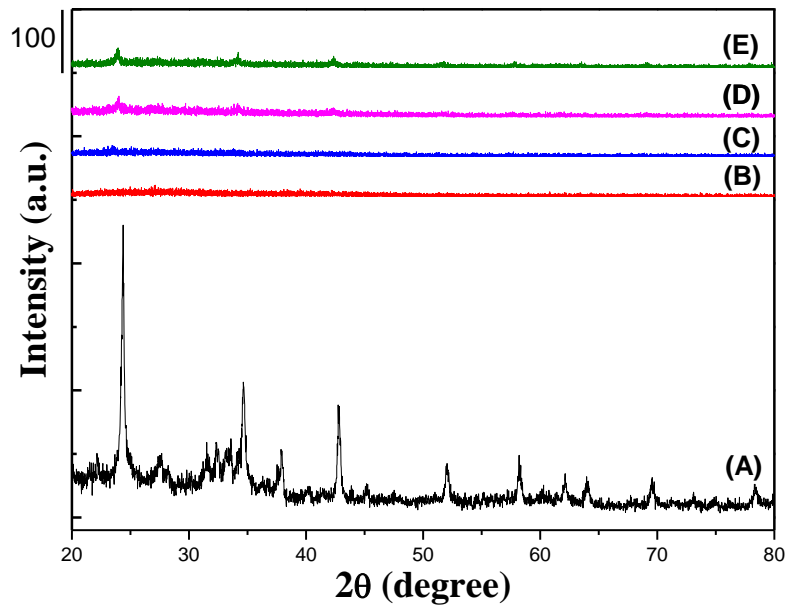
(G) CA : P = 1 : 1.5 (H) TAC : P = 1 : 1.5

#### 四、 X-光繞射儀分析 (XRD)

不同纖維素，不同吸附劑添加量所製備的複合膜之 XRD 分析如圖七、圖八所示。吸附劑的主峰分別為  $2\theta = 24.37^\circ$ 、 $34.67^\circ$ 、 $42.75^\circ$ ，圖七(B)、(C)為純的纖維素薄膜與添加量 0.5g 的複合膜，均無明顯繞射峰，隨著添加量的提高而有些微波峰產生，與吸附劑主峰位置相同，吸附劑添加量在 1.5g 時有較明顯的峰值。由圖八三醋酸纖維素為膜體之 XRD 結果與圖七相符，證實吸附劑功



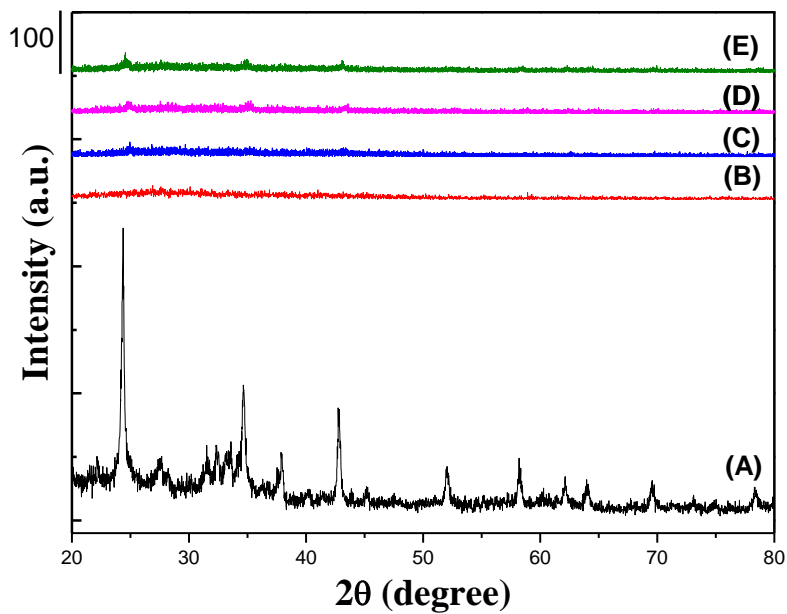
複合在纖維素膜體上。



圖七、不同添加量吸附劑與醋酸纖維素複合膜 XRD 圖

(A) Adsorbent (B) Pure CA (C) CA : P = 1 : 0.5

(D) CA : P = 1 : 1 (E) CA : P = 1 : 1.5



圖八、不同添加量吸附劑與三醋酸纖維素複合膜 XRD 圖

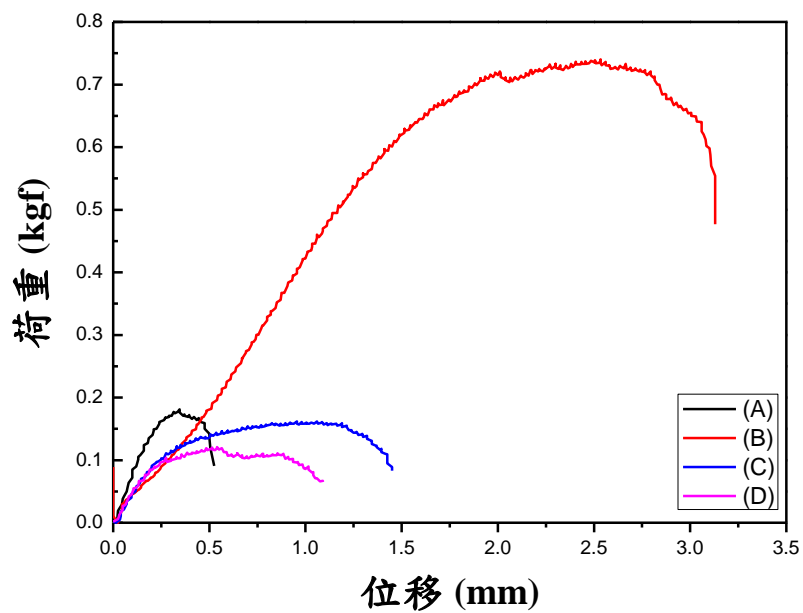
(A) Adsorbent (B) Pure TAC (C) TAC : P = 1 : 0.5

(D) TAC : P = 1 : 1 (E) TAC : P = 1 : 1.5

## 五、 拉伸試驗

本研究探討不同吸附劑添加量對纖維素複合膜拉伸試驗荷重量的影響。圖九為醋酸纖維素複合膜的荷重-位移圖，由表五的荷重量顯示，未添加吸附劑之醋酸纖維素膜其荷重量為 0.18 kg，吸附劑添加量為 0.5 g 時有最高的荷重量，添加量在 1 g 與 1.5 g 時荷重量低於純的纖維素膜。由 SEM 結果得知，添加量 1 g 及 1.5g 時吸附劑產生團聚現象，因此降低了複合膜的機械強度。

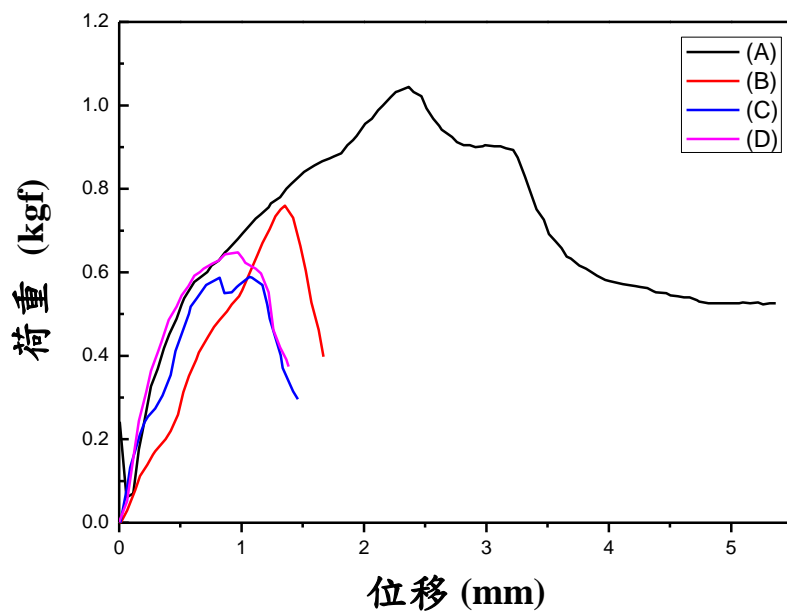
圖十為三醋酸纖維素複合膜的荷重-位移圖，由表六的荷重量顯示，未添加吸附劑之三醋酸纖維素膜其荷重量最高，為 1.04 kg，添加吸附劑的複合膜荷重量均低於純的纖維素膜，由 SEM 結果可看出明顯的團聚現象，添加吸附劑為 0.5 g 時仍維持較高的荷重量為 0.74 kg。



圖九、不同添加量吸附劑與醋酸纖維素複合膜拉伸試驗圖

表五、醋酸纖維素複合膜荷重量

	Sample	Load (kg)
A	Pure CA	0.18
B	CA : P = 1 : 0.5	0.74
C	CA : P = 1 : 1	0.16
D	CA : P = 1 : 1.5	0.12



圖十、不同添加量吸附劑與三醋酸纖維素複合膜拉伸試驗圖

表六、三醋酸纖維素複合膜荷重量

	Sample	Load (kg)
A	Pure TAC	1.04
B	TAC : P = 1 : 0.5	0.76
C	TAC : P = 1 : 1	0.59
D	TAC : P = 1 : 1.5	0.65

#### 六、 吸附過濾試驗

本研究使用硝酸鋇配製成 100 ppm，100 ml 的溶液進行吸附過濾實驗。表一為空白試驗，分別取 0.5 g、1 g、1.5 g 的吸

附劑對硝酸鋇進行吸附試驗，1.5 g 的吸附劑對鋇離子移除率達 99.34 %。由表二及表三為單層複合膜的吸附過濾結果，可看出所製備的纖維素複合膜，其移除率隨著吸附劑添加量增加而提高，醋酸纖維素複合膜最高移除率為 47.24 %，而三醋酸纖維素移除率最高為 59.43 %，將此移除率最高之三醋酸纖維素複合膜進行多層吸附實驗，在使用層數為三層時，移除率達到 89.98 %，其結果如表四所示。

表一、不同量吸附劑對硝酸鋇的移除率

Adsorbent				
weight	Co(mg/L)	Ce(mg/L)	吸附量(mg/L)	移除率(%)
0.5g	94.73	57	37.73	39.83
1g	94.73	1.7	93.03	98.2
1.5g	94.73	0.62	94.11	99.34

表二、醋酸纖維素複合膜移除率

Cellulose acetate				
Weight ratio	Co(mg/L)	Ce(mg/L)	吸附量(mg/L)	移除率(%)
CA : P = 1: 0.5	94.73	62.89	31.84	33.61
CA : P = 1: 1	94.73	60.69	34.03	35.93
CA : P = 1: 1.5	94.73	49.98	44.75	47.24

表三、三醋酸纖維素複合膜移除率

Tri-acetyl Cellulose		Co(mg/L)	Ce(mg/L)	吸附量(mg/L)	移除率(%)
Weight ratio					
TAC : P = 1: 0.5		94.73	61.26	33.47	35.33
TAC : P = 1: 1		94.73	53.4	41.33	43.63
TAC : P = 1: 1.5		94.73	38.44	56.29	59.43

表四、最佳移除率複合膜多層試驗

Co(mg/L)	Ce(mg/L)	吸附量(mg/L)	移除率(%)
94.73	9.49	85.24	89.98

## 七、 結論

本研究使用核研所之吸附劑與醋酸纖維素(cellulose acetate , CA)及三醋酸纖維素(Tri-acetyl Cellulose , TAC)複合，製備成複合型薄膜，並研究在溶液中除去 Sr<sup>o</sup>。將不同添加量吸附劑粉體與 CA 及 TAC 製得複合薄膜，研究結果如下：

### 1. SEM 分析：

所製備的複合膜為海綿狀結構，隨著添加量的增加有團聚現象產生，使膜體機械強度下降。由 EDS 分析得知吸附劑粉末均負載於纖維素膜上。

### 2. 拉伸試驗分析：

以醋酸纖維素為載體所製備之複合膜在添加量為 0.5 g 時有最高荷重量為 0.74 kg。以三醋酸纖維素為載體所製備之複合膜其荷重量隨吸附劑添加量上升而下降，添加吸附劑 0.5 g 時荷重量為 0.76 kg。

### 3. 吸附過濾試驗：

以醋酸纖維素為載體所製備的複合膜，在 1.5 g 時最佳移除率為 47.24% ，而以三醋酸纖維素為載體所製備的複合膜在 1.5 g 時有最高移除率 59.43 %。以最佳移除率做多層過濾測試，使用三層複合膜進行過濾時移除率達 89.98 % 。

#### 肆、參考文獻

1. W.Z. Xu, S.L. Yu, A.Q. Liu, Y.S. Yan, Flame atomic absorption spectrometry determination of cadmium in environmental water with preconcentration and separation by sodium trititanate whisker, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 9(2) (2009) 522-525.
2. Y.S. Yan, W.H. Huang, X.H. Lu, Study on the determination of trace Si in high purity rare earth by ion exchange resin preconcentration and spectrophotometry, *Ion Exchange and Adsorption* , 19(4) ( 2003) 3-368.
3. Y.N. Guo, Z.S. Jiang, M. Zhang, L.J. Feng, J.Y. Zhao, J.C. Li, Determination of carbendazim and thiabendazole in environmental water by solid phase extraction and high performance liquid chromatography, *Chinese Journal of Analytical Chemistry* , 33(3) ( 2005) 395-397.
4. H.J. Fu, C. Xie, J. Dong, X.D. Huang, H.F. Zou, Monolithic column with zwitterionic stationary phase for capillary electro chromatography , *Analytical Chemistry*, 76(16) (2004) 4866-4874.
5. R.W. Baker, *Membrane Technology and Application*, 2nd edition John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2004.
6. R.D. Noble, S.A. Stern, *Membrane separation technology, principles and applications*, Elsevier Science, 1995.
7. R. Singh, *Hybrid membrane systems for water purification*, 2006.
8. A. Idris, L.K. Yet, The effect of different molecular weight PEG additives on cellulose acetate asymmetric dialysis membrane performance, *Journal of Membrane Science*, 280 (2006)



920-927.

9. M. Hayama, K. Yamamoto, F. Kohori, K. Sakai, How polysulfone dialysis membranes containing polyvinylpyrrolidone achieve excellent biocompatibility, *Journal of Membrane Science*, 234 (2004) 41-49.
10. G. Dunweg, S. Lothar, A. Wolfgang, Dialysis membrane made of cellulose acetate, US Patent 5403485, 1995.
11. E. Ferjani, R.H. Lajimi, A. Deratani, Bulk and surface modification of cellulose diacetate based RO/NF membranes by polymethylhydrosiloxane preparation and characterization, *Desalination*, 146 (2002) 325-330.
12. P. Pandey, R.S. Chauhan, Membranes for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 26 (2001) 853-893.
13. J.J. Qin, Y. Li, L.S. Lee, H. Lee, Cellulose acetate hollow fiber ultrafiltration membranes made from CA/PVP 360 K/NMP/water, *Journal of Membrane Science*, 218 (2003) 173-183.
14. M. Sadrzadeh, E. Saljoughi, K. Shahidi, T. Mohammadi, Preparation and characterization of a composite PDMS membrane on CA support, *Polymers for Advanced Technologies*, 21 (2010) 568–577.
15. T.S. Chung, L.Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 32 (2007) 483-507.
16. L.Zeman and T. Fraser, Formation of air-cost cellulose acetate membranes, *J. Membrane Sci*, 87,1994, 267.
17. N. A. Hoenich, et. Al., Biocompatibility o haemodialysis

membranes.,J. Biomed. Eng., 8 ,1986, 3.