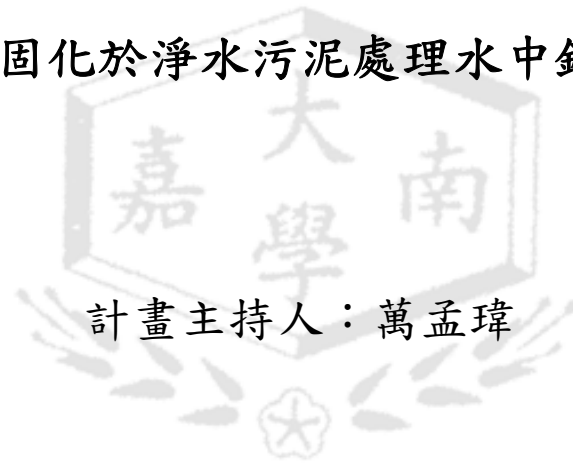


# 嘉南藥理科技大學

## 專題研究計畫成果報告

以幾丁聚醣固化於淨水污泥處理水中銅金屬之研究



計畫主持人：萬孟瑋

計畫類別：個人型計畫    整合型計畫

計畫編號：CN9944

執行期間：99年1月1日至99年12月31日

中華民國 100 年 2 月 21 日

# 以幾丁聚醣固化於淨水污泥處理水中銅金屬之研究

## 摘要

近年來，工商業快速的進步造就了現在多元文化的物質享受，相對的也為環境帶來相當大的隱憂。由於工業快速的發達，重金屬汙染對全球的危害已逐漸形成。存在於土壤及水體中的重金屬，會經由直接或是間接的管道對環境及人類造成一定的危害；因此，如何有效處理水體重金屬汙染已成為現今環保的重要議題，而生物復育技術是利用天然微生物扮演著分解者的角色降解或破壞有害物，形成較低毒性或無毒性的物質，是一種安全，也較符合自然法則的淨化技術，也是未來可以積極發展的綠色復育技術。

幾丁聚醣是甲殼類生物體經由萃取、加工製造成的天然陽離子型高分子，結構中含有大量的胺基、羥基之官能基，對重金屬容易進行螯和及吸附作用，可應用於處理汙染水體中的重金屬離子之吸附；且生物分解材料使用後會在自然界中進行循環，原料可在自然界中取得，此特性符合永續利用之原則。

研究中使用幾丁聚醣為主要吸附材料，利用氫氧化鐵及淨水污泥作為基質，將幾丁聚醣以相同比例分別固化氫氧化鐵和淨水廠污泥等兩種不同的物質，製成生物吸附劑進行不同濃度之二價銅離子的吸附批次實驗。結果得知，五種吸附劑對於二價銅離子均具有良好之吸附效果，且在不同之 pH 下進行吸附，具有不同之吸附量，若以 Langumir 與 Freundlich 兩種吸附模式探討，其最大吸附量  $C_{max}(mg/g)$  分別為 Chitosan (190.48)、GEH (0)、Sludge (17.50)、Ct-C-I (19.78)、Ct-C-S (18.83)。在動力學模式下探討，驗證各種吸附劑均屬於擬二階動力吸附-化學吸附模式；脫附實驗驗證吸附劑與銅離子間之結合力強，且可利用強酸回收以吸附之重金屬。

關鍵詞：銅、幾丁聚醣、淨水污泥、氫氧化鐵

## 1. 緒論

銅是目前全球上被廣泛運用的材料之一，銅具有極佳的導電性，也是人類身體中不可或缺的微量元素。銅也一直被認為是商業金屬之代表，而且在全球的適用量僅次於鐵及鋁的金屬，也因為是被廣泛運用的原因，並且會隨著使用時進入到自然界中，造成了環境上的負擔，目前世界各國對土壤中銅全量污染管制濃度，多訂在 100-1,500 mg/kg。此外，存在水中的銅，通常都是以離子化型態存在，離子化的銅會和人體中的細胞結合並且破壞細胞的正常運作，造成人體的不適，若是環境中的銅離子含量過多除了造成環境的危害對於人類健康也是一大隱憂。

水與土壤中的重金屬來源雖為天然存在，但許多工業廢棄物卻形成更嚴重的污染；經由食物鏈的傳播與累積，使得重金屬中毒的問題日益嚴重，尤其有些重金屬對人體的累積性危害，往往需要一、二十年才能顯現出來。因此，本研究試

以綠色設計為概念，使用生物可分解之材料，結合淨水廠汙泥，研發高吸附效能的吸附劑，以吸附方式解決水中重金屬的污染，並避免淨水廠汙泥因無妥善處理形成二次污染物；同時亦可提升貴重金屬的回收效率，達到資源再利用的目的。

生物高分子聚合物(Biopolymer)是由可不斷重複取得的天然資源，如微生物、植物及動物等，所製成的一種聚合物，具生物可分解的能力，生產時無其他毒害產生、可替代以石油為基質的傳統塑膠，可利用傳統塑膠的生產機器加工，並可以 ISO14855 檢測，以取得可堆肥化的標準，是為環境最友善的熱可塑性塑膠材料。

幾丁質是一種多醣類(糖分子的聚合鏈)，是世界上含量第二高的天然聚合物，化學構造和含量第一的纖維素(cellulose)類似，為直鏈狀高分子的醣類聚合物，其組成結構如圖 1 所示；主要存在於昆蟲、水生甲殼類動物(蝦、蟹等)之外殼及真菌類之細胞壁中，它與纖維素一樣具有保護及支持生物體的作用，常與蛋白質結合成黏多醣體，並以此形式存於自然界中。幾丁質分子結構間存在很多強固的氫鍵，因此幾丁質多很堅硬，難溶於水及一般溶劑中。幾丁質經過高溫、高濃度酸鹼溶液進行「去乙酰反應(deacetylation)」，即可得到幾丁聚醣 (Shahidi, et al., 1999)。

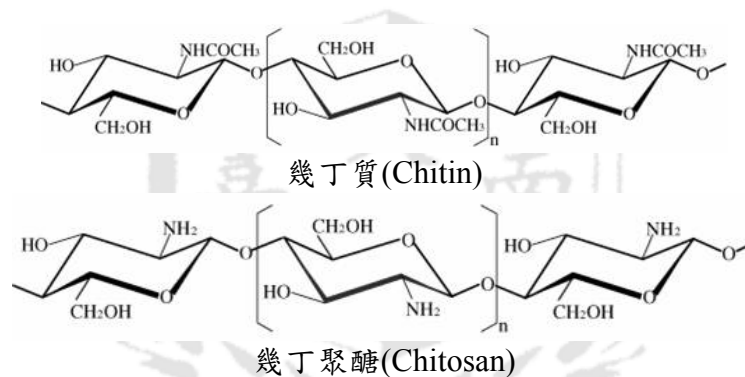


圖 1 幾丁質(Chitin)與幾丁聚醣(Chitosan)的化學結構式

近年來，因為幾丁質、幾丁聚醣及其衍生物均為優質的螯合劑，能有效的吸附重金屬，因此，幾丁聚醣廣泛的被運用來處理環境問題。Kang et al., 1999 的研究證明：amidoximated chitosan-g-poly (acrylonitrile) copolymes 能對水中的銅離子( $\text{Cu}^{2+}$ )產生穩定的吸附作用，比較其他的金屬螯合劑，幾丁聚醣具有較高的吸附能力。近年來，許多研究也已證明幾丁聚醣可單獨使用為吸附劑、或與其他的物質連結(cross-linked chitosan)及化合成其他的衍生物(chitosan alpha-ketoglutaric acid, hydroxamated chitosan alpha-ketoglutaric acid, and chitosan-cellulose hydrogel beads)等，皆具有吸附水中不同金屬的能力 (Paulino et. al., 2007; Shafaei et. al., 2007; Septhum et. al., 2007; Sankararamakrishnan et. al., 2007)。但因幾丁聚醣製作成本較高，若用於大面積之重金屬汙染場址將大幅提升處理成本。因此，選適宜之生物可分解物質作為乘載幾丁聚醣之基質，卻未降低其吸附效能，實為一有效降低處理成本之概念。

自來水為全國人民生活之必要物資，而我國自來水的供給主要由台灣自來水公司與台北自來水事業處專責，全台每年產生超過 15 萬公噸淨水汙泥，每公噸淨水汙泥之再利用代處理費視投標廠商數、淨水汙泥之化學組成及淨水場地理位置而介於三百至一千元不等，成為自來水營運主要支出費用。且少數地理位置較偏

遠之淨水場，有時會遭遇無廠商願投標代處理之窘境，而使淨水污泥代處理費用更加高漲。且依前期研究顯示：淨水污泥可回收混凝劑、作為廢水處理藥劑、管溝回填材料、水泥、紅磚、培養土、人造輕質骨材與培養土原料等再利用方式 (王靜逸, 2009)。

因此，本研究針對幾丁聚醣所具有良好的重金屬吸附能力，利用其化學性質與市售的氫氧化鐵(GEH, Granular Ferric Hydroxide)及淨水廠污泥結合，研製可用於重金屬污染實場之生物吸附劑，同時亦可建立淨水廠污泥資源化再利用之回收管道。此外，針對銅金屬之吸附，本研究以等溫吸附模式分析探討生物吸附劑之最佳結合比率及其最大吸附量，並利用吸附動力學探討其吸附機制，並比較氫氧化鐵與淨水場污泥對於水中銅離子之吸附效益，以了解實場污泥再利用之可行性。希冀能提供更多實質的實驗數據，以利日後實驗室模場建置之設計與控制，達到「綠色環工處理技術」之目標。

## 2. 材料與方法

### 2.1 實驗材料：

本實驗中所用到之實驗設備及器材，大致分為兩部分，分別為製備吸附劑所使用之設備，及分析 Cu(II)濃度之儀器，如下所列：

1. 反應瓶：三角錐形瓶，用以承裝吸附劑與銅溶液，進行反應。
2. 恆溫水浴震盪器：廠牌為 RECIPROCAL SHAKER BATH，型號為 BT-350，可使吸附反應在等溫、等震盪速度下進行。
3. pH meter：廠牌 HACH，型號 senION3，用以調整控制溶液之 pH 值。
4. 攪拌器：廠牌 HIPOINT，型號 smarter，用於配製溶液時攪拌，及加速幾丁聚醣之溶解。
5. 烘箱：廠牌 CHANNEL，型號 DV425，可調整溫度範圍 0~200°C，用以烘乾吸附劑使用之。
6. 濾紙：廠牌 WHATMAN，用以過濾反應後之溶液，使其固液能夠分離。
7. 天平：廠牌 OHAUS，型號 AR2140，最大秤重為 200g，精確度可達到 0.0001g。
8. 感應耦合電漿放光光譜儀：廠牌 Perkin Elmer，型號 Optima 2100DV，用以分析銅與鐵離子濃度。

本研究所使用之試劑分別敘述如下：CuSO<sub>4</sub>:GR 級，Merck 公司；HCl: GR 級，Merck 公司；NaOH: GR 級，Merck 公司；HNO<sub>3</sub>: GR 級，Merck 公司；H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: GR 級，Merck 公司；ICP Standard for Fe: Merck 公司；ICP Standard for Cu: Merck 公司；氫氧化鐵(GEH): Merck 公司；幾丁聚醣: Sigma 公司，USA。

### 2.2 實驗方法：

吸附劑的製備，如圖 2 所示，將幾丁聚醣 4 克溶於 300 mL 濃度為 5%之鹽酸中 2 小時，再取出乾燥後之氫氧化鐵或淨水場污泥 100 克，加入已溶解之幾丁聚醣溶液中混合 3 小時，最後再以 1 N 之氫氧化鈉緩慢滴入使其中和產生沉澱凝固，將其固體物倒出後，以 1 L 之二段水清洗後置入烘箱中，烘乾時間為二天後，乾燥後將合成之吸附劑進行研磨粉碎，篩選之粒徑大小為：0.350 m/m ~ 0.710 m/m。

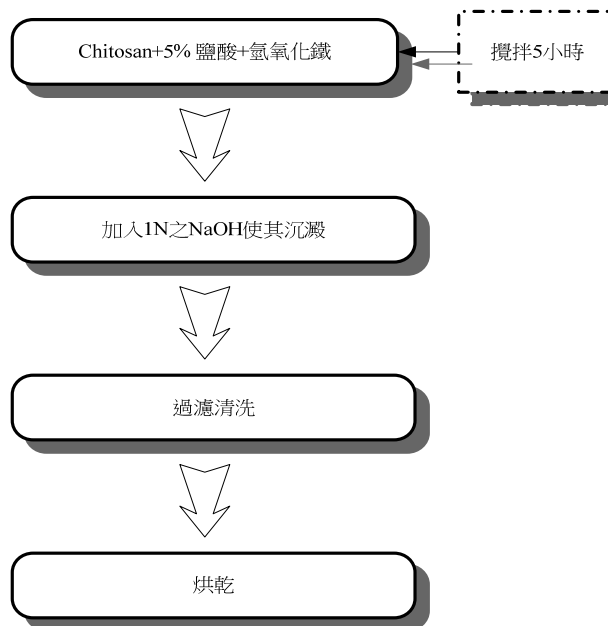


圖 2 生物合成吸附劑之製備流程

本研究使用的各種吸附劑可分為單一(純)物質吸附劑以及合成吸附劑，其中純物質吸附劑為：氫氧化鐵(*granular ferric hydroxide*, GEH)、幾丁聚醣(*Chitosan*)及淨水場之汙泥(*Sludge*)，合成吸附劑則為：幾丁聚醣固化於氫氧化鐵(*Ct-C-I*)、幾丁聚醣固化於淨水廠汙泥(*Ct-C-S*)。

批次吸附實驗進行方式，如圖3所示。實驗所使用之反應器為三角錐型瓶，水樣體積為30 ml，乘載不同的銅離子濃度(100、500、1000、2000 ppm)，在不同的震盪時間(0.5、1、2、4、6、12、24小時)，置入震盪水槽內震盪，調整其震盪速率為50 rpm，並在震盪器中置入適量的水，使其保持在室溫當中以進行吸附實驗，當其反應時間到達時，將瓶中液體進行過濾(0.45 $\mu$ m濾紙)，濾液則利用ICP-OES(進行Cu(II)殘餘濃度分析)。

批次吸附實驗主要是利用五種不同吸附劑在上敘條件下進行吸附平衡實驗，並且比較五種吸附劑在相同條件下之吸附平衡時間；在不同pH值下，針對不同吸附劑觀察其吸附量之變化，分析最適pH值。此外，吸附劑的恆溫吸附現象利用Langmuir等溫吸附式及Freundlich等溫吸附式加以說明。動力吸附模式則應溶於探討其吸附機制。最後，針對各種吸附過後之吸附劑，以pH=1, 7進行脫附，以了解吸附劑與銅離子之結合強度及在酸性條件下之溶出情況。

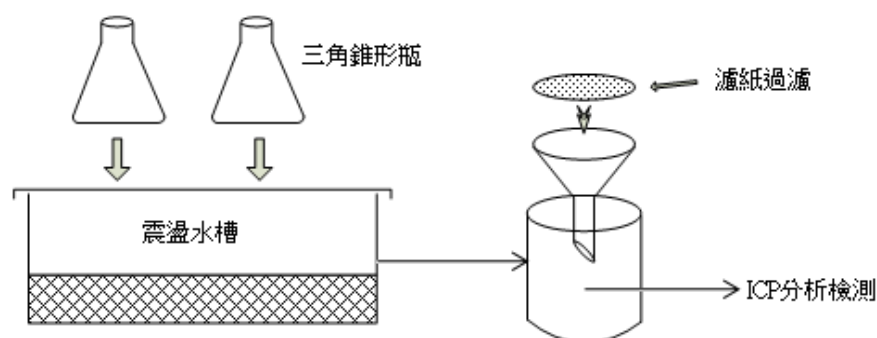


圖 3 批次吸附實驗流程

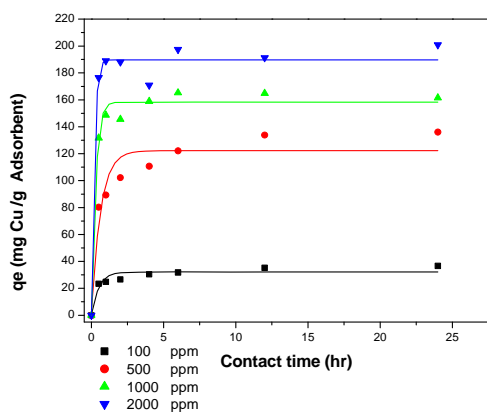
### 3. 結果與討論

#### 3.1 各種吸附劑之吸附平衡實驗

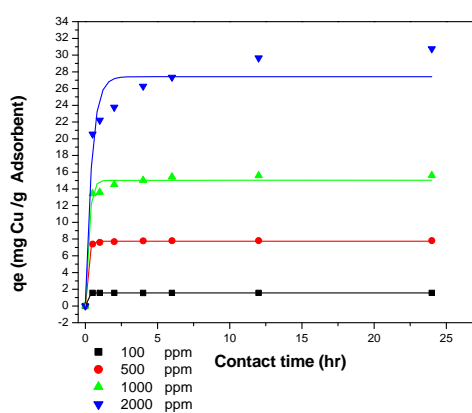
動力吸附實驗之目的在求得吸附量隨著吸附時間變化之情形，以求得其吸附達平衡所需要之時間，並可決定後續等溫吸附劑試驗之反應時間及求取其最大吸附量。如圖 4(a), 4(b)及 4(c)所示，純物質吸附劑：幾丁聚醣、氫氧化鐵及淨水廠汙泥於銅(II)離子之吸附平衡實驗中，顯示溶液中之銅離子去除率明顯因吸附劑之吸附作用呈現上升之情形，純物質吸附劑對於銅離子均具有良好的吸附能力，反應初期吸附速率快速上升，在初始濃度較高濃度的銅(II)離子溶液中越明顯，約在 2 個小時之後吸附作用趨近於平衡狀態。此外，人工吸附劑合成吸附劑：幾丁聚醣搭配不同比例的氫氧化鐵(Ct-C-I)及幾丁聚醣搭配不同比例淨水廠汙泥(Ct-C-S)於銅(II)離子的吸附平衡實驗中，結果顯示均具有極佳之吸附能力，在反應初期其吸附速率快速上升，在初始濃度較高濃度的銅(II)離子溶液中越明顯，約在 1 個小時之後吸附作用趨近於平衡狀態，如圖 4(d)及 4(e)所示。

綜合上述選用不同吸附劑之實驗結果，可得知不同吸附劑對於吸附 Cu(II)的吸附過程，可大致分成兩個較為明顯的階段；反應初期(尚未平衡)，Cu(II)很迅速的被吸附劑所吸附，其吸附量快速的增加；當實驗隨著時間的增加進入較後半段時期時，因為吸附劑對於 Cu(II)之吸附情形已接近飽和狀態，故其吸附量只有些許的增加而已。可能之推論在反應較初期時，絕大部分 Cu(II)迅速的擴散致吸附劑表面的吸附位址，與吸附劑作用而被吸附住，而因為研製之吸附劑表面所包覆之幾丁聚醣之含量不相同，其吸附作用較強，故造成所能吸附之吸附量而有所不同；之後較微量之 Cu(II)可沿著表面邊界而擴散，進入吸附劑較內部的吸附位址，故能有使少量之 Cu(II)被吸附，使其吸附量繼續少量的上升。

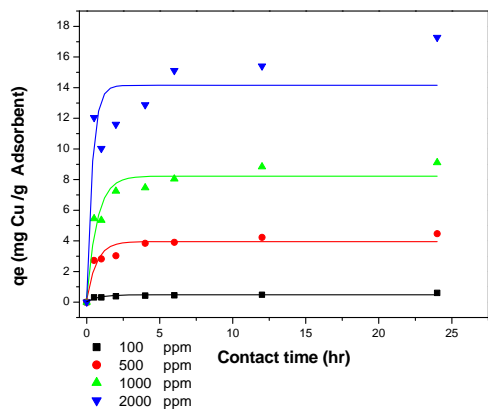
圖 4 的結果亦顯示，當溶液中存在高 Cu(II)濃度時，純物質吸附劑(氫氧化鐵及淨水廠汙泥)易達其飽和吸附量，無法產生較高之去除效率，實因其吸附劑所能吸附之位置有限，但若添加幾丁聚醣後，可增加合成吸附劑之吸附官能基(amino group)，進而提升其吸附效力，且有效縮短其平衡所需之時間。



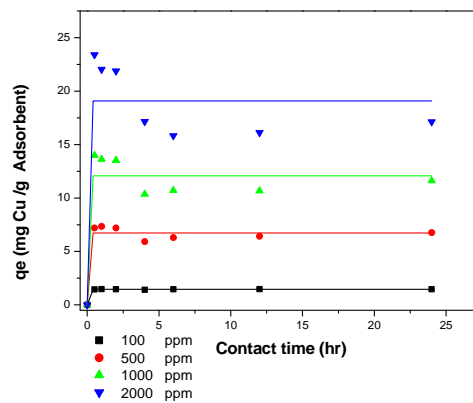
(a) 幾丁聚醣



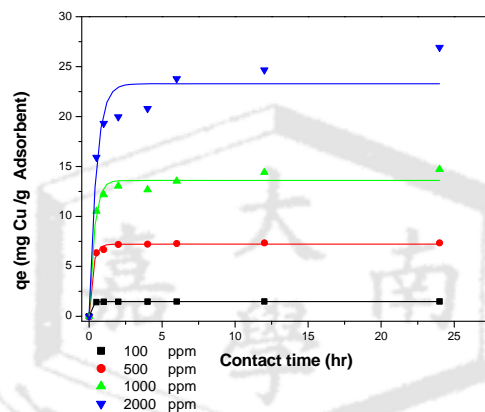
(b) 淨水廠汙泥



(c) 氫氧化鐵



(d) 幾丁聚醣固化於氫氧化鐵(Ct-C-I)



(e) 幾丁聚醣固化於淨水廠汙泥(Ct-C-S)

圖 4 各吸附劑之平衡吸附圖

### 3.2 不同pH對於吸附劑的吸附量影響：

影響吸附速率的各項因子包括：吸附劑特性、吸附質的特性及環境因子（溫度、pH 值等），且 pH 值與重金屬元素的溶解度有密切的關係；如表 1 所式是，當水樣 pH 值過高時(pH>5.0)，水中銅離子逐漸形成氫氧化銅沉降，導致水中銅離子濃度降低，易使吸附實驗之吸附量計算產生誤差。因此，本研究將 pH 值分別控制在 2、3、4，進行不同 pH 值下吸附現象之探討。

表 1 不同金屬離子之 Ksp 值及其沉澱發生之 pH 值

種類	Cu(OH) <sub>2</sub>	Pb(OH) <sub>2</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>	Cd(OH) <sub>2</sub>
Ksp (25°C)	1.6×10 <sup>-19</sup>	1.2×10 <sup>-15</sup>	1.6×10 <sup>-16</sup>	5.9×10 <sup>-15</sup>
沉澱發生之 pH 值	5.8	8.0	7.3	8.0

幾丁聚醣在 pH4 時有較大的吸附能力，但隨著 pH 值之下降吸附劑之吸附能力亦有下降的趨勢。其吸附率深受 pH 值之影響，圖 5(a)之結果顯示，幾丁聚醣在



較高之 pH 值下(pH=3~4)對於銅離子有穩定的吸附能力；然而、在低 pH 下(pH=2)，其吸附能力大為降低。主要的原因為銅離子與氫離子競爭之緣故。幾丁聚醣進行吸附之主要機制取決於不斷重複之胺基團，其反應式為： $M^{2+} + RNH_2 \rightarrow M(RNH_2)^{2+}$ ，在強酸條件下溶液中之氫離子 ( $H^+$ ) 數多，且容易與金屬離子競爭吸附劑表面之胺基團，其反應式： $H^+ + RNH_2 \rightarrow H(RNH_2)^+$ ，因而降低其吸附能力(Boddu *et al.*,2003)。此外，也因幾丁聚醣在酸性條件下結構容易被破壞，造成幾丁聚醣之官能基-NH<sub>2</sub>在水中呈現 NH<sub>3</sub><sup>+</sup>之型態存在，已失去對金屬之螯合能力，故在低 pH 值下時，其吸附效果不大。

圖 5(b)之結果顯示，氫氧化鐵(GEH)吸附銅離子時，在 pH 4 及 pH 3 時有較大的吸附能力，但隨著 pH 值之下降吸附劑之吸附能力亦有下降的趨勢，其吸附能力易受 pH 值之影響。其主要原因與 GEH 表面電荷有關，當 GEH 進行吸附反應時，吸附劑與銅離子的吸附作用主要是靠凡得瓦爾力之螯合作用(Noll, 1992)。在銅(II)離子溶液 pH 值較高時，GEH 表面的吸附位址所帶官能基為正電之 =FeOH<sub>2</sub><sup>+</sup>，會逐漸轉變成帶負電之 =FeO<sup>-</sup>，故隨著 pH 值上升，吸附劑表面擁有更多帶負電之 =FeO<sup>-</sup>，故可吸附更多帶正電之銅離子，故在高較高 pH 值時 GEH 之吸附量較低 pH 值時佳。

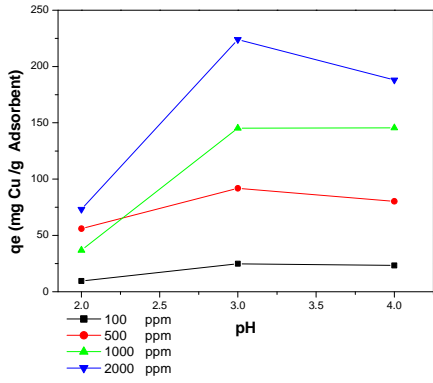
圖 5(c)之結果顯示，淨水廠汙泥吸附銅離子時，在 pH 4 及 pH 3 時有較大的吸附能力，但隨著 pH 值之下降吸附劑之吸附能力亦有下降的趨勢，其吸附能力深受 pH 值之影響。主要原因為淨水汙泥中多含有一些微量之金屬氧化物且具吸附重金屬之能力，如：氧化錳；但在酸性溶液中，易造成吸附劑中之金屬離子的溶出，降低吸附能力，此外，含有過多氫離子的水溶液易導致產生離子競爭效應，使其吸附位能力下降。

圖 5(d)之結果顯示，幾丁聚醣固化於氫氧化鐵(Ct-C-I) 吸附銅離子時，在 pH 4 時有較大的吸附能力，但隨著 pH 值之下降吸附劑之吸附能力形成劇烈下降的趨勢，Ct-C-I 之吸附能力深受 pH 值之影響。Ct-C-I 吸附劑主要是藉由氫氧化鐵當作載體，使幾丁聚醣附著於表面，並期能增加吸附劑之接觸面進而增加其吸附能力，但在酸性溶液中，因含有過多的氫離子導致離子競爭效益，降低吸附能力。且 Ct-C-I 吸附劑在 pH 為 2 時，易溶解在溶液中，幾丁聚醣所用來與金屬離子產生螯合作用之官能基 =NH<sub>2</sub>，在水中呈現 NH<sub>3</sub><sup>+</sup>形態存在，已失去對金屬螯合之能力，故在低 pH 值下，其吸附效益大幅下降。相同的結果亦發現於幾丁聚醣固化於淨水廠汙泥 (Ct-C-S) 吸附銅離子時，如圖 5(e)之結果顯示，Ct-C-S 吸附劑於低 pH 時，吸附能力較差。

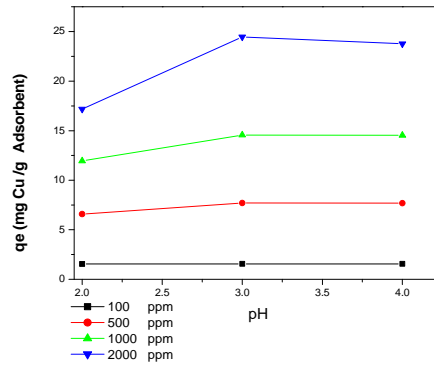
### 3.3 等溫吸附模式

等溫吸附模式為在溫度固定條件下，探討吸附量（單位質量的吸附劑所能吸附溶質的量）與平衡濃度間的關係。如果吸附的時間夠長，溶質的濃度從初始濃度 ( $C_0$ ) 降至平衡濃度 ( $C_e$ )，通常需要一至四小時即可達成平衡。吸附劑的恆溫吸附現象一般可以利用 Langmuir 等溫吸附式(Chang *et al.*,2004)、Freundlich 等溫吸附式(Chang *et al.*,2004)加以說明。本實驗將探討不同等溫吸附模式適用於銅金屬之研究分析及探討。

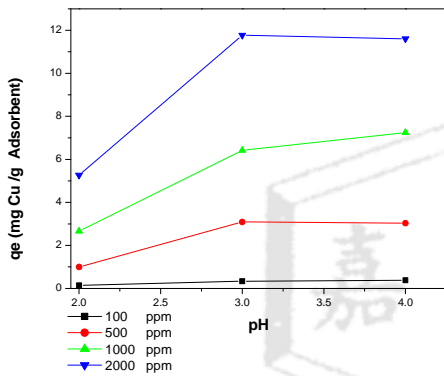




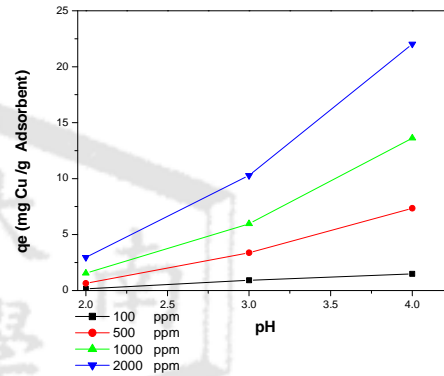
(a) 幾丁聚醣



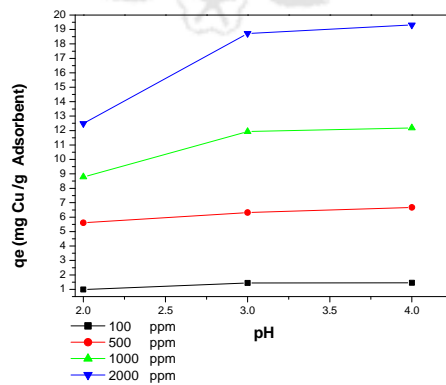
(b) 淨水廠汙泥



(c) 氫氧化鐵



(d) 幾丁聚醣固化於氫氧化鐵(Ct-C-I)



(e) 幾丁聚醣固化於淨水廠汙泥(Ct-C-S)

圖 5 各吸附劑在不同 pH 值下之吸附量變化圖

以純物質吸附劑：幾丁聚醣與淨水汙廠泥進行吸附銅離子之等溫吸附試驗，以 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附模式進行演算，並探討其可模擬之吸附現象，實驗數據如表 2 及表 3 所示。結果顯示在不同震盪時間下，吸附劑（幾丁聚醣與淨水汙廠泥進）之 Langmuir 等溫吸附模式分析均較 Freundlich 等溫吸附模式為佳，其  $R^2$  值均可達 0.99 以上。此外，由 Freundlich 等溫吸附模式計算出之  $n$  值皆大於

1，驗證了有利於金屬吸附現象產生。然而，表 4 顯示在不同震盪時間下，氫氧化鐵吸附劑之 Langmuir 等溫吸附模式分析均較 Freundlich 等溫吸附模式為佳，其  $R^2$  值均可達 0.95 以上，但卻無法利用等溫吸附模式準確推估其最大吸附量，此外，Freundlich 等溫吸附模式計算出之  $n$  值皆小於 1，說明了氫氧化鐵本身並不利於金屬吸附現象之產生。

表 2 幾丁聚醣在兩種等溫模式下之相關數據

Langmuir					Freundlich		
Contact time (hrs)	$K_L$	$b$	$C_{max} = K_L/b$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
0.5	0.7214	0.0042	170.3578	0.9976	1.7885	3.2318	0.9952
1	0.8390	0.0044	190.4762	0.9983	1.8018	3.7534	0.9907
2	1.0934	0.0057	190.4762	0.9996	1.9922	5.5317	0.9837
4	1.9493	0.0113	172.7116	0.9993	2.4289	10.2207	0.9706
6	2.5684	0.0137	187.2659	0.9993	2.4536	11.9086	0.9761
12	7.8034	0.0456	171.2329	0.9986	3.2055	22.6230	0.9767
24	21.8866	0.1318	166.1130	0.9968	3.8024	31.7380	0.9890

表 3 淨水廠汙泥在兩種等溫模式下之相關數據

Langmuir					Freundlich		
Contact time (hrs)	$K_L$	$b$	$C_{max} = K_L/b$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
0.5	180.5054	15.5108	11.6374	0.9916	4.4057	4.2362	0.9942
1	179.5332	14.9264	12.0279	0.9919	4.2212	3.4025	0.9979
2	178.5714	14.2911	12.4953	0.9916	3.9635	4.8823	0.9993
4	14.3205	0.8645	16.5645	0.9981	2.9592	4.3685	0.9630
6	176.3668	12.9524	13.6166	0.9925	3.5316	6.8159	0.9862
12	171.8213	10.4107	16.5044	0.9968	3.2671	9.6053	0.9474
24	160.5136	9.1734	17.5000	0.9988	3.2876	14.2794	0.8377

表 4 氫氧化鐵在兩種等溫模式下之相關數據

Langmuir					Freundlich		
Contact time (hrs)	$K_L$	$b$	$C_{max} = K_L/b$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
0.5	0.0035	-0.0010	-3.4916	0.9903	0.7444	0.0009	0.9916
1	0.0037	-0.0009	-3.9017	0.9874	0.8131	0.0017	0.9748
2	0.0047	-0.0011	-4.4150	0.9906	0.7945	0.0019	0.9664
4	0.0055	-0.0013	-4.2863	0.9782	0.8108	0.0028	0.9508
6	0.0056	-0.0014	-3.9746	0.9809	0.7457	0.0018	0.9701
12	0.0064	-0.0016	-4.1305	0.9764	0.7646	0.0025	0.9516
24	0.0087	-0.0022	-3.8911	0.9573	0.8104	0.0061	0.8004

以人工吸附劑：幾丁聚醣固化於氫氧化鐵(Ct-C-I)及幾丁聚醣固化於淨水廠汙泥(Ct-C-S) 進行吸附銅離子之等溫吸附試驗，以 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附

模式進行演算，並探討其可模擬之吸附現象，實驗數據如表 5 及表 6 所示。結果顯示在不同震盪時間下，吸附劑(Ct-C-I)之 Langmuir 等溫吸附模式分析均較 Freundlich 等溫吸附模式為佳，其  $R^2$  值均可達 0.99 以上。並以 Freundlich 等溫吸附模式計算出之  $n$  值皆大於 1，驗證了有利於金屬吸附現象產生。

表 5 人工吸附劑(Ct-C-I)在兩種等溫模式下之相關數據

Langmuir					Freundlich		
Contact time (hrs)	$K_L$	$b$	$C_{max} = K_L/b$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
0.5	1.7356	0.0942	18.4264	0.9996	2.8156	2.8401	0.8776
1	1.1202	0.0582	19.2382	0.9996	1.1344	0.8865	0.9513
2	0.5699	0.0288	19.7824	0.9998	1.8775	0.9773	0.9751
4	0.3080	0.0284	10.8507	0.9935	2.3036	0.8430	0.9933
6	0.8029	0.0785	10.2312	0.9932	2.4747	1.0458	0.9993
12	0.9212	0.0891	10.3338	0.9936	2.4819	1.0808	0.9987
24	0.7865	0.0676	11.6374	0.9958	2.3243	1.0728	0.9957

表 6 人工吸附劑(Ct-C-S)在兩種等溫模式下之相關數據

Langmuir					Freundlich		
Contact time (hrs)	$K_L$	$b$	$C_{max} = K_L/b$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
0.5	0.2908	0.0245	11.8765	0.9957	2.0799	0.6636	0.9846
1	0.4907	0.0391	12.5628	0.9964	2.1377	0.8972	0.9776
2	0.5775	0.0307	18.8324	0.9994	2.0563	1.1293	0.9379
4	0.7496	0.0454	16.5017	0.9992	2.2336	1.3110	0.9325
6	1.0978	0.0661	16.6113	0.9987	2.1381	1.5025	0.9512
12	1.5820	0.0907	17.4520	0.9983	2.1505	1.9099	0.9265
24	2.3170	0.1321	17.5439	0.9928	1.9212	2.1498	0.9470

表 2~6 顯示，所有的吸附劑皆符合 Langmuir 等溫吸附模式， $R^2$  值均可達 0.950 以上，若以各吸附劑達平衡時間最大之吸附量作比較，最大吸附量  $C_{max}(mg/g)$  分別為 Chitosan (190.48)、GEH (0)、Sludge (17.50)、Ct-C-I (19.78)、Ct-C-S (18.83)，GEH 之最大吸附量是最低的，經由幾丁聚醣固化於 GEH 後製備成之 Ct-C-I 可大幅提高其吸附量；此外，Ct-C-S 吸附劑之最大吸附量為 18.83mg/g，高於淨水汙泥(Sludge)單一使用時之 17.50 mg/gm，此為 Ct-C-S 吸附劑吸之每一活性位置均吸附了單一個銅離子（假設為均勻之單層表面吸附），且吸附劑上存在許多吸附活性位置（重複之胺基團），若每一個活性位置均以相同之親和作用力吸附溶質中的銅離子，即可增加吸附劑之最大吸附量。因此，由此實驗結果可以驗證淨水汙泥經固化於幾丁聚醣後，可增加其最大吸附效能。

### 3.4 動力吸附探討

動力吸附實驗目的是為了解銅離子的吸附量隨吸附時間之變化情形，藉由經驗公式之模式運算，驗證其可能之吸附機制。本研究所使用之吸附劑達成吸附平衡後，以尋得適當的吸附速率式，套用動力吸附公式包括擬一階方程式 (Pseudo-First Order) (Berger *et al.*, 2004)、擬二階方程式 (Pseudo-Second Order) (Ho, 2006)，分別表示為：

$$\text{Pseudo-First Order : } \log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

$$\text{Pseudo-Second Order : } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

$$V_0 = k_2 q_e^2$$

其中  $q_t$  系時間  $t$  時之  $\text{Cu}^{2+}$  離子吸附量(mg/g)， $q_e$  為擬一階吸附之最大平衡吸附容量(mg/g)， $k_1$  為擬一階速率常數( $\text{min}^{-1}$ )， $q_2$  為擬二階吸附之最大(平衡)吸附量(mg/g)， $k_2$  為擬二階速率常數( $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ )。

擬一階模式吸附過程在於許多研究中並不是用整體的接觸時間，普遍只是適用於出始吸附階段(Ho *et al.*, 2006)，擬一階動力模式是建立於液/固之間的平衡是可逆反應。此外，擬二階動力模式是屬於化學吸附之現象，先期研究中指出；在不同吸附劑下，二價金屬的吸附動力模式多依照擬二階模式機制(Ho *et al.*, 2006)，此與其吸附作用牽涉過度金屬陽離子與吸附劑之間形成共用電子對關係及價數影響。由表 7、8、9、10、11 可以得知五種吸附劑均是以擬二階方程式較為符合，而擬二階方程式屬於化學性吸附可以由此結果得知水中銅離子與吸附劑表面之官能基原子間發生電子的交換、轉移或共有，形成吸附化學鍵的吸附作用。表 8 亦可以驗證氫氧化鐵之擬一階方程式之  $R^2$  值也均大於 0.6 以上，由此結果亦可說明氫氧化鐵之吸附部分亦屬於擬一階方程式之物理性吸附。

表 7 幾丁聚醣動力吸附相關數據

Cu(II)	Pseudo-first order kinetic model			Pseudo-second order kinetic model			
	$C_0$ (ppm)	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$q_e$	$q_e^2$	$k_2$
100	0.00029	26.03	0.85563	37.55	1410.13	0.00062	0.99948
500	0.00032	95.13	0.80132	139.86	19560.86	0.00017	0.99964
1000	0.00010	147.04	0.59136	162.87	26525.48	0.00134	0.99986
2000	0.00007	181.88	0.62664	201.21	40484.35	0.00033	0.99943

表 8 氫氧化鐵動力吸附相關數據

Cu(II)	Pseudo-first order kinetic model			Pseudo-second order kinetic model			
	$C_0$ (ppm)	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$q_e$	$q_e^2$	$k_2$
100	0.00046	2.91	0.8269	0.60	0.36	0.02412	0.9843
500	0.00023	3.06	0.664	4.53	20.53	0.00612	0.9981
1000	0.00046	6.03	0.8546	12.12	146.92	0.00085	0.9631
2000	0.00023	11.60	0.7255	17.42	303.51	0.00127	0.995

表 9 淨水廠汙泥動力吸附相關數據

Cu(II)	Pseudo-first order kinetic model			Pseudo-second order kinetic model			
	$C_0$ (ppm)	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$q_e$	$q_e^2$	$k_2$
100	0.00000	1.56	0.22706	1.56	2.44	22.88840	0.99999
500	0.00002	7.62	0.60502	7.82	61.20	0.08189	0.99999
1000	0.00009	14.17	0.71714	15.71	246.91	0.00798	0.99999
2000	0.00029	21.88	0.79423	75.80	5745.30	0.00016	0.99967

表 10 人工吸附劑(Ct-C-I)動力吸附相關數據

Cu(II)	Pseudo-first order kinetic model			Pseudo-second order kinetic model			
	$C_0$ (ppm)	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$q_e$	$q_e^2$	$k_2$
100	0.00008	1.35	0.30647	1.47	2.16	0.51608	0.99998
500	0.00037	4.63	0.27105	6.71	45.08	0.01932	0.99929
1000	0.00044	7.46	0.24406	11.43	130.73	0.01563	0.99864
2000	0.00046	10.99	0.2178	16.84	283.51	-0.02026	0.99908

表 11 人工吸附劑(Ct-C-S)動力吸附相關數據

Cu(II)	Pseudo-first order kinetic model			Pseudo-second order kinetic model			
	$C_0$ (ppm)	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$q_e$	$q_e^2$	$k_2$
100	0.00005	2.08	0.1855	1.49	2.23	0.26588	0.9998
500	0.00005	6.95	0.309	7.37	54.39	0.03043	0.9996
1000	0.00016	11.81	0.5439	14.90	222.10	0.00289	0.9995
2000	0.00023	16.81	0.6038	273.97	75060.99	0.00001	0.9977

### 3.5 不同 pH 之脫附探討

脫附實驗是將不同的吸附劑進行重金屬吸脫附再生實驗評估，主要的目的有二：(1) 以中性溶液檢視各吸附劑與重金屬間之吸附強度。(2) 以強酸性溶液檢視各吸附劑之重金屬回收效率。本研究以強酸性 HCl 溶液 (pH=1) 及中性溶液 (Tap water, pH=7) 為脫附條件進行實驗，表 12 顯示脫附實驗結果，實驗數據顯示在 pH 值為 7 的狀態下，初始銅離子濃度 2000 ppm，各吸附劑之脫附率為：Chitosan(9.48%)、GEH(5.36%)、Slug(2.21%)、Ct-C-I (4.00%)、Ct-C-S (9.22%)，實驗顯示各吸附劑在一般的水質條件下，吸附劑與銅離子間之結合力強，不易有脫附之情形，亦證明了五種實驗之吸附劑均可應用於處理水體中之重金屬汙染。

表 12 亦顯示，在強酸性溶液 (pH=1) 下進行之脫附實驗，在初始銅離子濃度為 2000 ppm，各吸附劑的脫附效率為：Chitosan(94.38%)、GEH(89.41%)、Slug(83.82%)、CCI(85.94%)、Ct-C-S (84.20%)，五種吸附劑在低 pH 下之脫附效率皆達到 83% 以上，此數據顯示：可利用強酸對已完成吸附之吸附劑進行酸洗處理，

將吸附劑中之重金屬以酸洗脫附，進而達到貴重金屬回收再利用的目的。

表 12 各吸附劑在不同 pH 之脫附情況

不同吸附劑	震盪時間	pH 值 = 7	pH 值 = 1
		脫附效率 (%)	脫附效率 (%)
幾丁聚醣(Chitosan)	2hr	9.48	94.38
氫氧化鐵(GEH)		5.36	89.41
淨水汙泥(Sludge)		2.21	83.82
幾丁聚醣固化於氫氧化鐵 (Ct-C-I)		4.00	85.94
幾丁聚醣固化於淨水汙泥 (Ct-C-S)		9.23	84.20

## 結論

本研究利用五種不同吸附劑，純物質吸附劑：氫氧化鐵(granular ferric hydroxide, GEH)、幾丁聚醣(Chitosan)及淨水場之汙泥(Sludge)，合成吸附劑：幾丁聚醣固化於氫氧化鐵(Ct-C-I)、幾丁聚醣固化於淨水廠汙泥(Ct-C-S)，進行銅離子之批次吸附實驗數據，實驗結果整理如下：

1. 純物質吸附劑對於銅離子均具有良好的吸附能力，約在 2 個小時之後吸附作用達到平衡狀態；而人工合成吸附劑，約在 1 個小時之後達到平衡狀態。
2. 利用 Langmuir 與 Freundish 等溫吸附模式探討，實驗數據顯示：四種吸附劑(Chitosan、Sludge、Ct-C-I、Ct-C-S)皆符合 Langmuir 等溫吸附模式， $R^2$  值均可達 0.99 以上，但 GEH 無法以 Langmuir 等溫吸附模式推估其最大吸附量；此外，在 Freundish 等溫吸附模式下，四種吸附劑(Chitosan、Sludge、Ct-C-I、Ct-C-S)之參數  $n$  值皆大於 1，證明吸附劑對於重金屬具有良好之吸附現象。
3. pH 值對於五種吸附劑則是有相同的現象，在較高 pH 值時各吸附劑對於銅(II)離子的吸附量也較高，隨著 pH 值得降低，在低 pH 值時各吸附劑的吸附能力明顯下降，尤其是在強酸(pH=2)下效果最為明顯。當 pH 值為 2 時，因幾丁聚醣對於強酸性溶液(pH=2)會產生溶解現象，造成幾丁聚醣用來與金屬離子產生螯合作用之官能基 $=NH_2$ ，在水中呈現  $NH_3^+$  形態存在，失去對金屬螯合之能力，故使其吸附量降低。此外，在強酸性溶液中，因帶正電之離子( $H^+$ )的數量明顯得增加許多，而金屬銅離子亦屬於正電離子，故形成了離子強度的競爭，導致吸附量下降。
4. 實驗數再套用在吸附動力模式探討下可得知本實用所用之五種吸附劑皆屬符合擬二階動力學模式(其解析偏差值  $R^2 > 0.997$ ，除 GEH 外， $R^2 > 0.96$ )，此動力模式為化學性吸附模式 (Chemical Adsorption)，顯示水中銅離子與吸附劑表面之官能基原子間發生電子的交換、轉移或共有，形成吸附化學鍵的吸附作用。
5. 由脫附實驗得知，吸附劑在強酸下(pH=1)下，五種吸附劑的脫附效率皆達到 83% 以上，顯示可利用強酸對吸附劑進行酸洗動作，將使吸附過後的吸附劑進行重金屬的酸洗脫附，進而將貴重金屬回收再利用。此外，在中性 pH 值(pH=7)時，個吸附劑之脫附效率皆在 10% 以下，驗證吸附劑與銅離子間之結合力強，



不易有脫附之情形。

## 誌謝

本研究感謝嘉南藥理科技大學提供研究經費 (CN9944)。

## 參考文獻

- 王靜逸，2009，淨水廠污泥再利用技術及用途評估之研究，碩士論文，國立交通大學，環境工程系所
- Boddu, V.M., Abburi, K., Talbott, J. L., Smith, E. D. (2003). Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent, *Environmental Science & Technology*, 37, 4449-4456
- Berger J. et. al. (2004). Structure and interaction in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57, pp.19-34
- Chang, M.Y. and Juang, R.S. (2004). Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, pp.18-25
- Ho, Y.S., (2006). Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials B*, 136, pp. 681-689
- Kang, D. W., Choi, H. R., Kweon, D.K. (1999). Stability Constants of Amidoximated Chitosan-g-poly(acrylonitrile) Copolymer for Heavy Metal Ions, *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 469-476.
- Noll, Kenneth E. (1992). *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers
- Paulino, A. T., Guilherme, M. R., Reis, A. V., Tambourgi, E. B., Nozaki J., Muniz, E. C. (2007). Capacity of adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2): 139-147
- Shahidi, F., Kamil J., Arachchi V., and Jeon Y., (1999). Food applications of chitin and chitosans, *Trends in Food Science & Technology*, 10, 37-51.
- Shafaei, A., Ashtiani, F. Z., Kaghazchi, T. (2007). Equilibrium studies of the sorption of Hg(II) ions onto chitosan, *Chemical Engineering Journal*, 133(1-3): 311-316.
- Septhum, C., Rattanaphani, S., Bremner, J.B., Rattanaphani V. (2007). An adsorption study of Al(III) ions onto chitosan, *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2): 185-191.
- Sankaramakrishnan, N., Sharma, A. K., Sanghi, R. (2007). Novel chitosan derivative for the removal of cadmium in the presence of cyanide from electroplating wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2): 353-359.