

行政院國家科學委員會補助
大專學生參與專題研究計畫研究成果報告

* *****
* 計 畫
* : 以幾丁聚醣固化於淨水廠汙泥處理水中銅金屬之研究
* 名 稱
* *****

執行計畫學生： 葉佳瑋
學生計畫編號： NSC 99-2815-C-041-006-E
研究期間： 99年07月01日至100年02月28日止，計8個月
指導教授： 萬孟瑋

處理方式： 本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

執行單位： 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系（所）

中華民國 100年03月25日

以幾丁聚醣固化於淨水污泥處理水中銅金屬之研究

葉佳瑋

嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

摘要

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，可應用於處理污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。但因幾丁聚醣成本較高，若用於大面積之重金屬污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。

本研究使用幾丁聚醣為主要吸附材料，將幾丁聚醣依不同比例(1:100、2.5:100、5:100)固化於回收之淨水廠污泥形成生物吸附劑，並進行不同濃度之二價銅離子(50-1000 ppm)之吸附批次實驗。研究結果得知，不同比例之吸附劑對於二價銅離子具有良好之吸附效果，吸附平衡時間為 6 小時。此外，等溫吸附模式分析驗證：不同吸附劑之 Langmuir 等溫吸附模式分析均較 Freundlich 等溫吸附模式為佳；以 Langmuir 等溫吸附模式分析在平衡時間時，不同比例之吸附劑在 pH=3 之最大吸附量 C_{\max} (mg/g) 分別為 1:100-CCS (11.20)、2.5:100-CCS (16.644)、5:100-CCS (19.12)，在 pH=4 之最大吸附量 C_{\max} (mg/g) 分別為 1:100-CCS (12.35)、2.5:100-CCS (17.64)、5:100-CCS (18.92)。動力吸附模式分析亦驗證：本實驗所用之吸附劑皆符合擬二階動力學模式，為化學性吸付模式(Chemical Adsorption)。

關鍵詞：銅、幾丁聚醣、淨水廠污泥、吸附

1. 緒論

近年來，科技的日新月異，雖然使得生活品質的逐漸提升，卻也造成環境相當大的隱憂。隨著工業的發達，重金屬污染對全球的危害已逐漸形成。該如何有效處理水體重金屬污染已成為現今環保的重要議題。此外，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。目前研究指出，長期吸入銅的影響會刺激鼻子、嘴巴、眼睛，且會造成頭暈、頭痛、噁心及腹瀉。若是不慎喝入過高濃度的含銅液體，會有嘔吐、頭痛、痙攣以及噁心的現象。

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。

目前有許多研究指出吸附技術對於重金屬的去除具有一定的效率，此種方法是利用有機或是無機的吸附材，其表面對於金屬離子產生鍵結變化，使金屬離子附著於吸附材上，進而達到水體中重金屬離子去除的目的。此外，隨著世界上綠色處理技術的提倡，吸附材多選擇能夠被自然界生物自然分解的材料為首選，如：生物高分子聚合物(Biopolymer)。它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.,

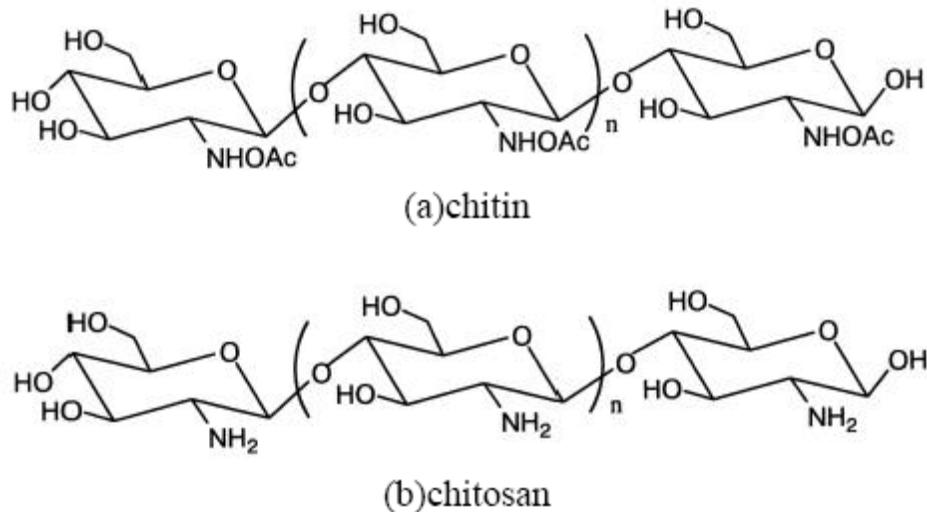


圖 1 幾丁質(Chitin)與幾丁聚醣(Chitosan)的化學結構式

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(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污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 萬公噸淨水污泥，每公噸淨水污泥之再利用代處理費視投標廠商數、淨水污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 (王靜遠, 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

其與淨水廠污泥結合，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，進行固液分離。
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：CuSO₄：GR 級，Merck 公司；HCl：GR 級，Merck 公司；NaOH：GR 級，Merck 公司；HNO₃：GR 級，Merck 公司；H₂SO₄：GR 級，Merck 公司；ICP Standard for Fe：Merck 公司；ICP Standard for Cu：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 濃度為將不同比例的幾丁聚醣溶於濃度為 5% 300 ml 的鹽酸當中，在利用攪

拌器攪拌 2 小時使得幾丁聚醣溶解於溶液當中，攪拌 2 小時後將精秤的乾燥淨水廠汙泥 100g 加入溶解之幾丁聚醣溶液中均勻混合 3 小時，在使用 1N 的 NaOH 溶液緩緩的加入該混和溶液中，使溶液內的物質經由酸鹼中和之反應產生沉澱，再將其沉澱混合物用 1L 之二段水進行清洗，最後將其沉澱混合物置入烘箱中，烘乾時間為兩天。乾燥過後將該物質取出進行研磨粉碎，再利用篩網篩選其粒徑，粒徑範圍為 0.350 m/m ~ 0.710 m/m 之間。本實驗對於此吸附劑的選用比例幾丁聚醣：淨水廠汙泥分為 1：100、2.5：100、5：100。

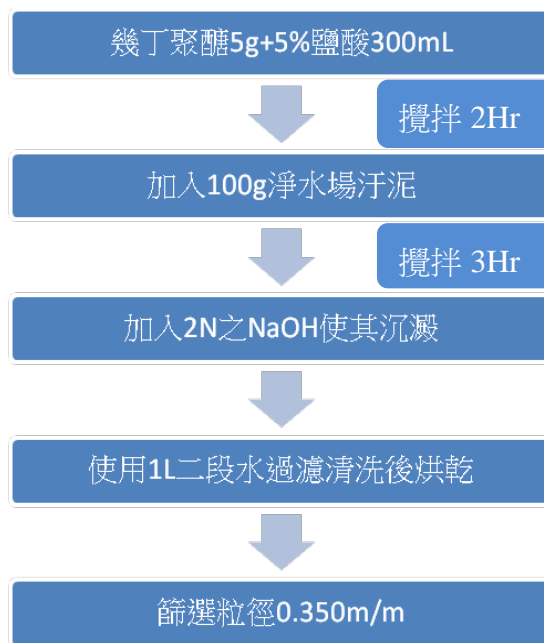


圖 2 幾丁聚醣搭配淨水廠汙泥之製備步驟

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，取2.5g之製備吸附劑，水樣體積為30 ml，乘載不同的銅離子濃度(50、100、500、1000 mg/L)，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 μ 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三種不同吸附劑在上敘條件下進行吸附平衡實驗，並且比較三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。動力吸附模式則應用於探討其吸附機制。

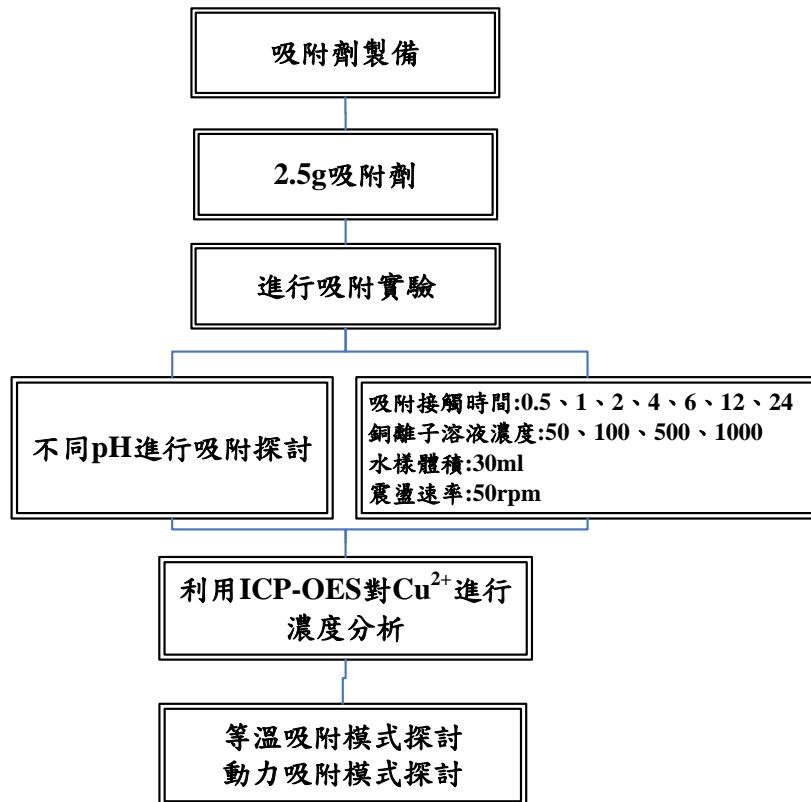


圖 3 銅金屬吸附實驗架構圖

3. 結果與討論

3.1 各種吸附劑之吸附平衡實驗

由文獻研究可知，幾丁聚醣主要之吸附效益取決於其結構中一直重複之氨基團(NH₂)，為電子供給者，能吸引溶液中帶正電的金屬離子並產生吸附現象，其吸附結構如圖 4 所示。而動力吸附平衡實驗之目的旨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。本研究以幾丁聚醣搭配不同比例比例之淨水廠汙泥(1:100, 2.5:100, 5:100)應用於銅(II)離子之吸附平衡實驗，實驗結果如圖 5、圖 6 及圖 7(pH=3)及圖 8、圖 9 及圖 10(pH=4)所示；結果顯示所有吸附劑均具有極佳之吸附能力，在反應初期其吸附速率快速上升，反應於初始濃度較低之銅(II)離子溶液中快速達到飽和；而在初始濃度較高之銅(II)離子溶液中，初始吸附速率亦快速上升，整體反應約在 6 個小時之後吸附作用趨近於平衡狀態。

因此，由上述實驗結果可知，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(趨近平衡)，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。其機制主要是：在反應較初期時，絕大部分 Cu(II)迅速的擴散致吸附劑表面之氨基團 (NH₂)，形成吸附作用，尤以在初始濃度較高之銅(II)離子溶液中更為明顯；趨近於飽和時，較微量之 Cu(II)仍可沿著表面邊界移動及擴散，進入吸附劑內部未被占領之吸附位址，故仍有少量之 Cu(II)被吸附，使其吸附量微幅上升。

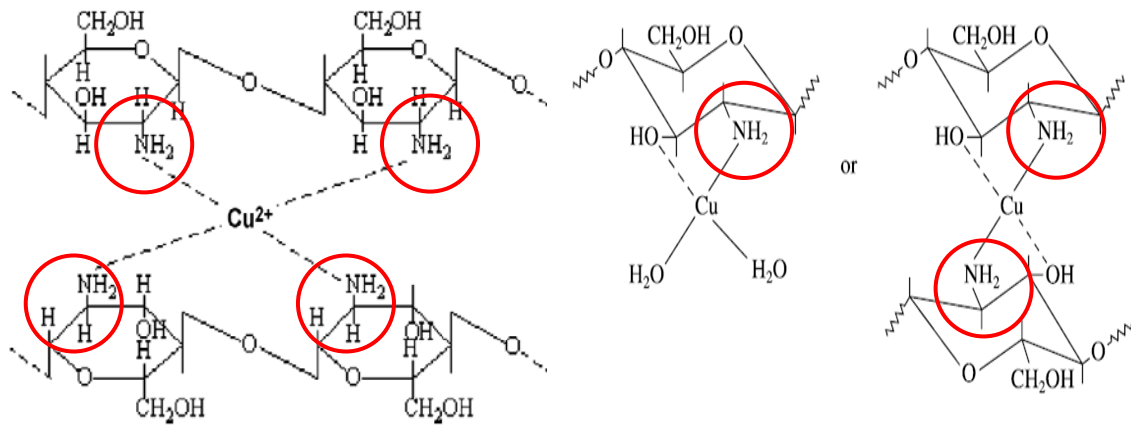


圖4 幾丁聚醣吸附銅離子之結構圖 (Zhao, et. al. 2007)

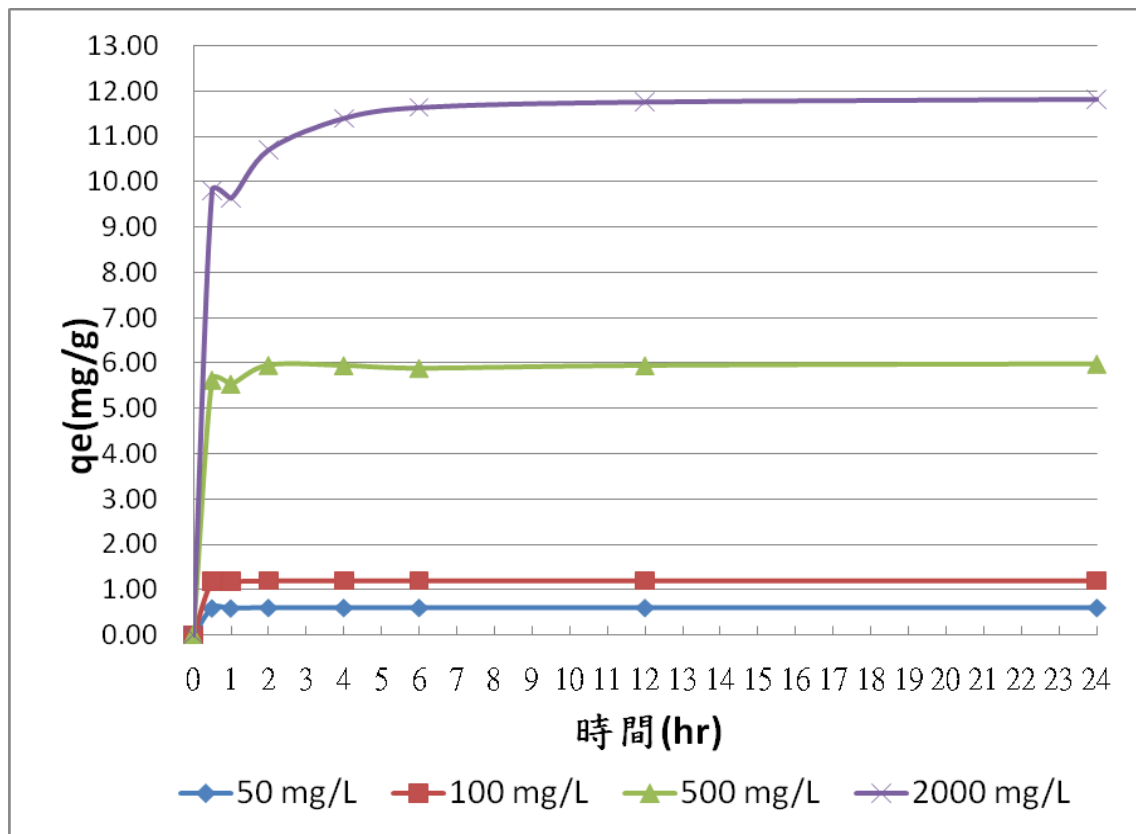


圖5 1:100之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在pH=3時之吸附平衡圖

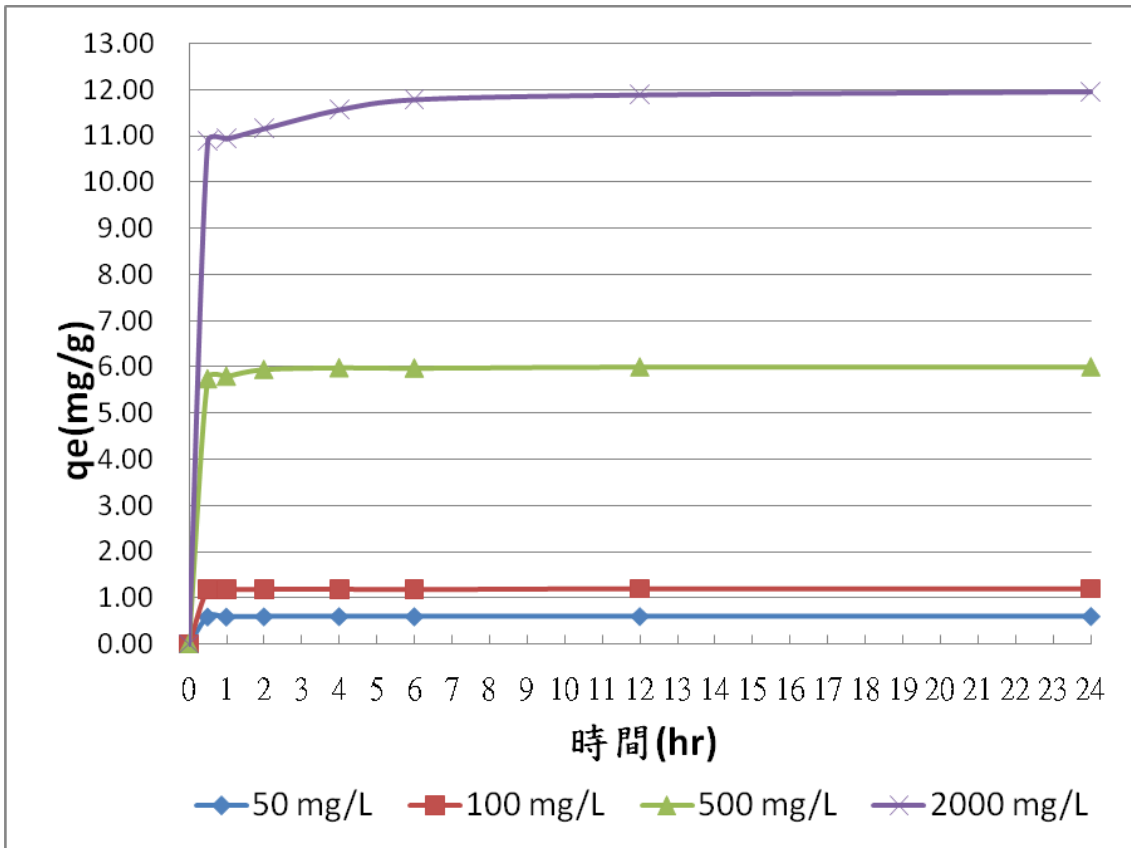


圖6.2.5:100之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在pH=3時之吸附平衡圖

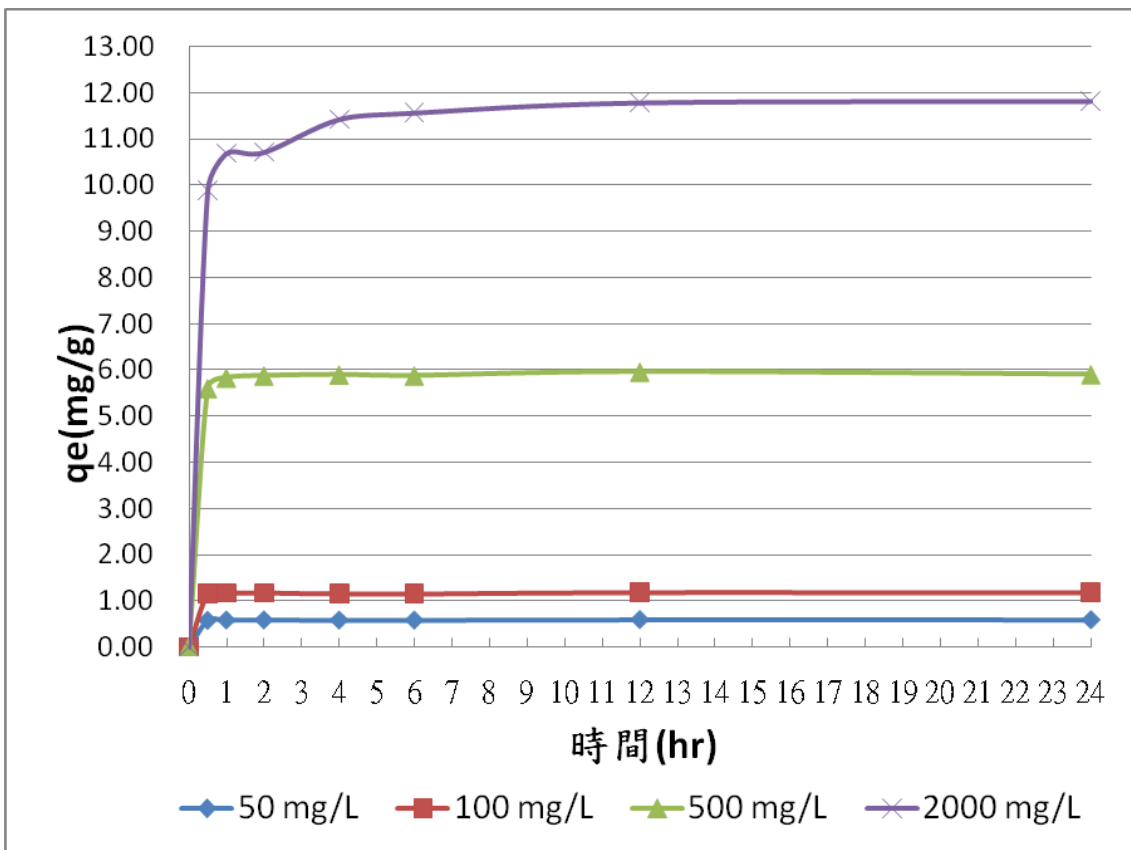


圖7.5:100之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在pH=3時之吸附平衡圖

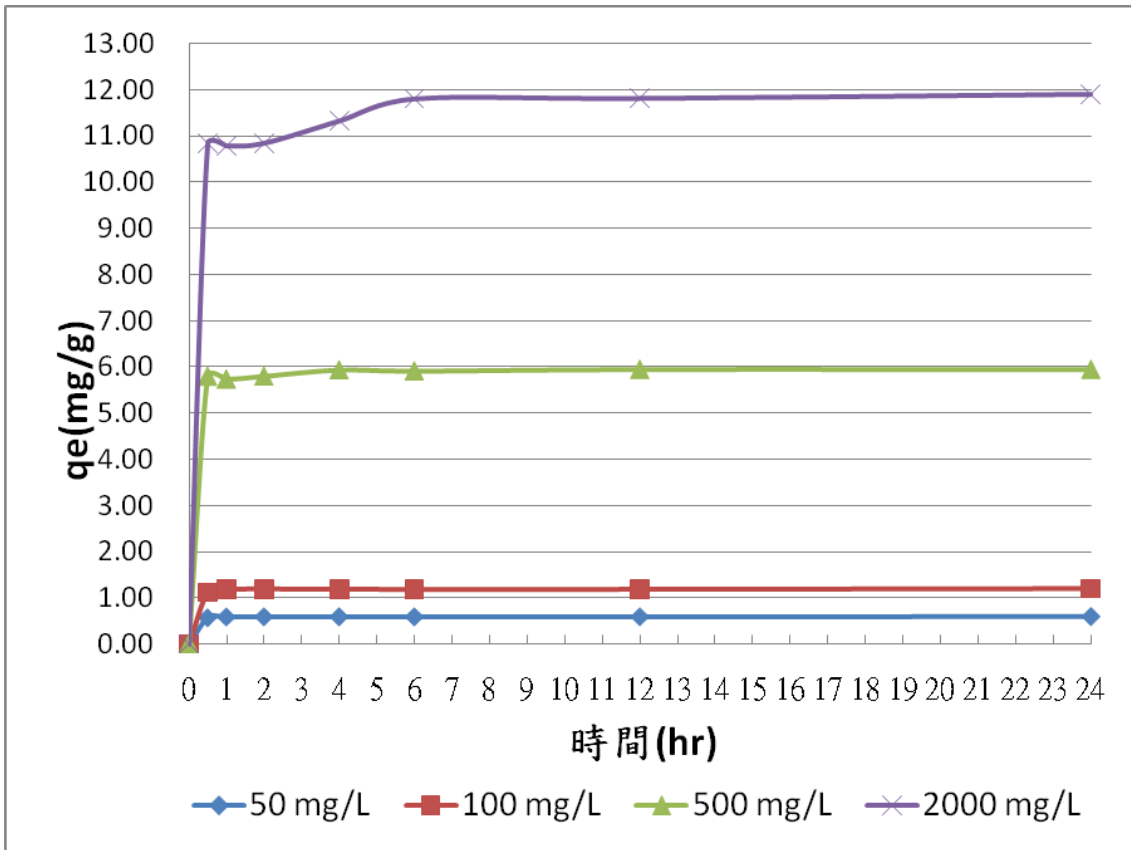


圖8 1:100之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在pH=4時之吸附平衡圖

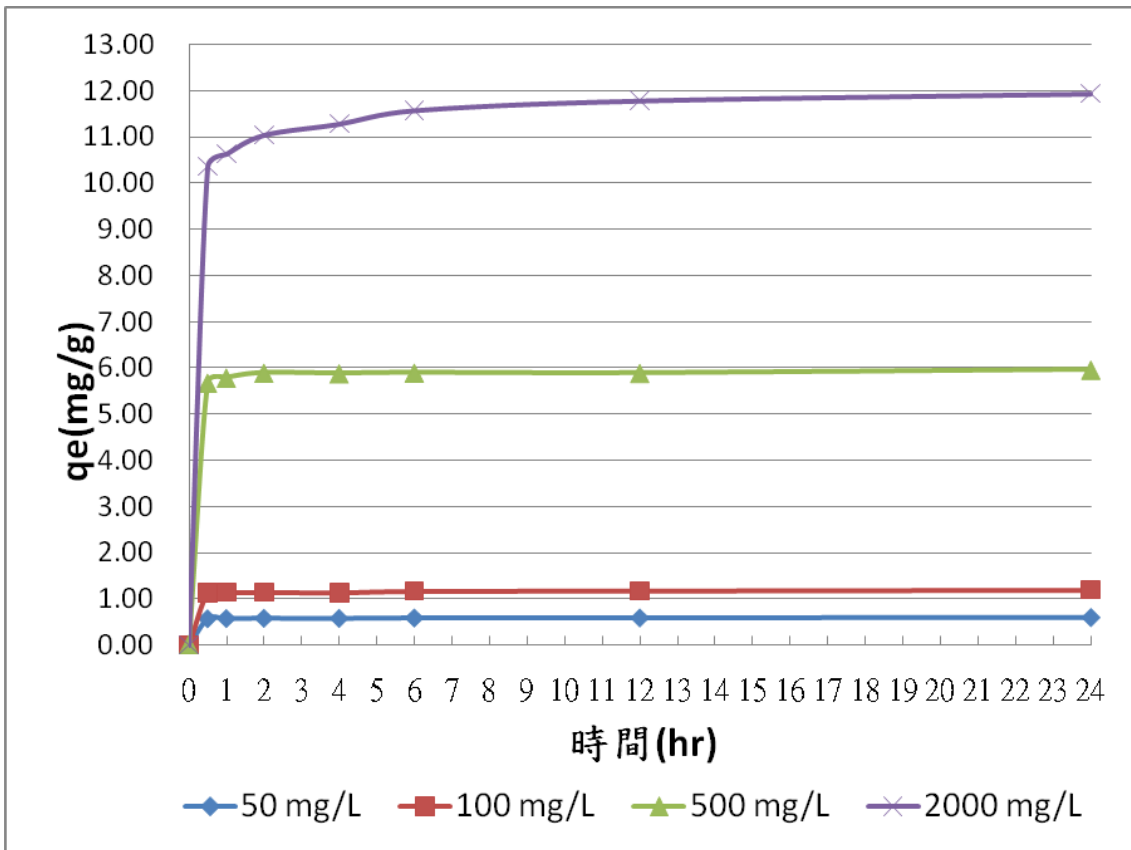


圖9 2.5:100之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在pH=4時之吸附平衡圖

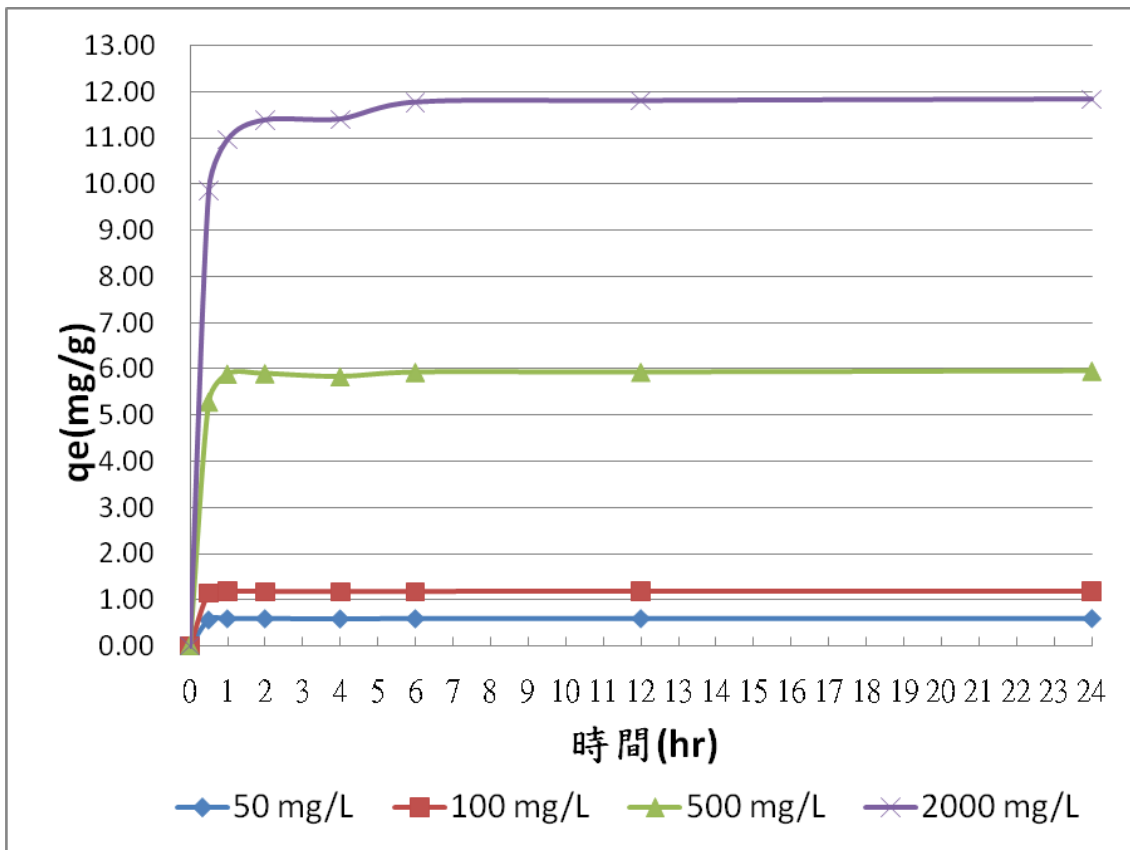


圖10 5:100之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在pH=4時之吸附平衡圖

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 所示，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。此外，根據文獻回顧及前期研究可以證實，在低 pH 值下(pH=2)，基丁聚醣之吸附能力大為降低，主要的原因為：酸性溶液中之氫離子，大量的與銅離子競爭氨基團(NH₂)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： $M^{2+} + RNH_2 \rightarrow M(RNH_2)_2^{2+}$ ，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： $H^+ + RNH_2 \rightarrow H(RNH_2)^+$ ，造成幾丁聚醣之官能基-NH₂在水中呈現NH₃⁺之型態存在，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，失去原有對金屬之螯合能力。故在低 pH 值時，其吸附效果不大。因此，本研究將 pH 值分別控制在 3、4，進行不同 pH 值下不同吸附劑其吸附現象之探討。

表 1 不同金屬離子之 Ksp 值及其沉澱發生之 pH 值

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

如前所述，本研究亦比較不同比例之 CCS 在不同 pH 值下之平衡吸附量(6 小時)，如表 2 所示。幾丁聚醣在 pH=3 及 pH=4 時均有良好之吸附能力，但如 pH 值下降，吸附劑之吸附能力將因前述原因亦有下降的趨勢。因此，此幾丁聚醣—淨水廠汙泥之吸附效率深受 pH 值之影響，實驗結果顯示：此吸附劑之最佳 pH 值操作條件為 pH=3~4，此時，吸附劑對於銅離子有穩定的吸附能力。

表 2 不同比例之 CCS 在不同 pH 值下之平衡吸附量(6 小時)

濃度 \ Qe	1:100 CCS		2.5:100 CCS		5:100 CCS	
	pH=3	pH=4	pH=3	pH=4	pH=3	pH=4
50	0.60	0.59	0.59	0.59	0.58	0.58
100	1.20	1.18	1.18	1.17	1.15	1.15
500	5.88	5.91	5.97	5.90	5.88	5.88
1000	11.64	11.64	11.79	11.58	11.57	11.57

備註：Qe = mg Cu /g 吸附劑；濃度單位=mg/L

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（C₀）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。

Langmuir 等溫吸附式常用於單層的吸附現象，其假設如下：

- 吸附劑上有許多吸附活性位置，且每一個活性位置均可以吸附一吸附質分子。
- 每個吸附活性位置對吸附分子的親和作用力均相同。
- 當吸附質分子吸附於一活性位置上便不再行脫附，且不會影響到另一吸附質分子的吸附行為。

d. 吸附劑的最大吸附容量為每一活性位置均吸附了單一層的吸附質分子。

Langmuir 等溫吸附式，其公式如 3-1 所示：

$$\frac{x}{m} = X = \frac{aKC_e}{1 + KC_e} \quad (3-1)$$

式中 a = 吸附飽和時，被吸附物質量與吸附劑之比； K = 實驗常數

a, K 值可將上式 4-1 之左、右兩邊各取倒數求得，其結果如 3-2 所示。

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{aKC_e} + \frac{1}{a} \quad (3-2)$$

以 $1/X$ 對 $1/C_e$ 作圖，可以得一直線，斜率為 $1/aK$ ，截距為 $1/a$ ，進而求得該吸附劑最大之吸附量。

Freundlich 等溫吸附式，其公式如 3-3 所示：

Freundlich 由實驗發現，當溶液中溶質濃度增加時，吸附劑對溶質之吸附量亦隨之增加，並提出等溫平衡式： $q_e = K_f C_e^b$ ，式中 K_f, b 稱為 Freundlich 常數，此式理論上可達到無窮大之吸附量，並能成功的描述非均態系之吸附行為。

Freundlich 等溫吸附式其公式如下：

$$\frac{x}{m} = X = KC_e^{1/n} \quad (3-3)$$

式中： x = 被吸附溶質的質量，mg

m = 吸附劑質量，g

X = 單位質量吸附劑所吸附的溶質質量，mg/g。

C_e = 達平衡時，溶液中溶質的濃度，mg/mL。

K, n = 吸附常數

K, n 值可以利用實驗結果加以求得，其方法如下：在全對數座標紙上， y 軸代表單位質量吸附劑所吸附之質量濃度(X)， x 軸代表平衡濃度 C_e ，將各實驗結果繪至於圖上，則各點所連接起來的等溫吸附曲線應為一直線，其斜率為 $1/n$ ，截距為 $\log(K)$ 。或者是將等溫吸附式兩端取對數得 $\log(X) = \log K + (1/n)\log C_e$ ，在直角座標圖上，以 $\log(X)$ 對 $\log(C_e)$ 做圖，得到斜率為 $1/n$ ，截距為 $\log(K)$ 。在 Freundlich 等溫吸附式中，當 $C_e = C_0$ 時， n 值與 x/m 值愈大，則愈適用於吸附劑的吸附。

本研究以不同比例之幾丁聚醣固化於淨水廠汙泥(CIS)，分別在室溫， $\text{pH}=3$ 極 $\text{pH}=4$ 之條件下，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 至表 7 所示。結果顯示在不同震盪時間下，不同吸附劑(CIS)之 Langmuir 等溫吸附模式分析均較 Freundlich 等溫吸附模式為佳 (R^2 值比較結果)。研究結果證明；幾丁聚醣—淨水廠汙泥的最大吸附容量為每一活性位置均吸附了單一層的銅離子(均勻之單層表面吸附)，且吸附劑上存在許多吸附活性位置(重複之氨基團)，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，當銅離子吸附於一活性位置上便不再行脫附，且不會影響到另一個銅離子的吸附行為。此外，在 Freundlich 等溫吸附式中，所有的 n 值亦大於 1，亦驗證此吸附劑有利於金屬吸附現象的發生，證明此沙子—幾丁聚醣吸附劑對於金屬離子有良好之吸附潛能。

實驗數據顯示，所有的吸附劑皆符合 Langmuir 等溫吸附模式， R^2 值均可達 0.930 以上，若以各吸附劑之平衡時間最大吸附量作比較，實驗結果如表 3~8 所示。在 Langmuir 吸附程序模式中， $K_L(\text{l/g})$ 及 $b(\text{l/mg})$ 是 Langmuir 模式之重要常數，常數 b 對於吸附能量或焓之變化有關，同時常數 K_L 可以用來判定吸附時焓的變化。以實驗數據作圖，由常數 K_L 與 b 可計算出斜率與截距，確認適用於 Langmuir 等溫吸附模式後， $C_{\max}(\text{mg/g})$ 數值可經由 K_L/b 計算得到。在平衡時間時，不同比例之吸附劑在 $\text{pH}=3$ 之最大吸附量 $C_{\max}(\text{mg/g})$ 分別為 1:100-CCS (11.20)、2.5:100-CCS (16.644)、5:100-CCS (19.12)，在 $\text{pH}=4$ 之最大吸附量 $C_{\max}(\text{mg/g})$ 分別為 1:100-CCS (12.35)、2.5:100-CCS (17.64)、5:100-CCS (18.92)。

由前述結果可驗證，幾丁聚醣—淨水廠汙泥於 $\text{pH}=4$ 時之吸附量較 $\text{pH}=3$ 時為佳，且淨水汙泥(Sludge)確實提供良好的基質，使少量的幾丁聚醣即可增加 CIS 吸附劑之表面活性吸附位置(重複之胺基團)，若系統為均勻之單層表面吸附，則可快速吸取溶液中之銅離子，達到分離重金屬離子與水體之目的。然而，使用較高比例之幾丁聚醣固化於淨水廠汙泥並未大幅增加其吸附量，主要原因為多量之幾丁聚醣並未完全與淨水廠汙泥結合，可能原因有：攪拌時間不足、酸鹼滴定時間隔須延長及避免幾丁聚醣分子與分子間結合等。因此，依本研究現階段之製備條件，2.5:100 之幾丁聚醣—淨水廠汙泥為較佳之合成比例。

表 3 1:100 之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在 pH=3 時之等溫模式計算數據

Langmuir					Freundlich		
Time	K_L	b	C_{max}	R^2	n	K_F	R^2
0.5	0.816	0.067	12.24	0.9665	2.01	0.842	0.9680
1	0.811	0.071	11.45	0.9772	2.08	0.838	0.9626
2	8.091	0.663	12.20	0.9685	2.58	2.216	0.9296
4	11.236	0.927	12.12	0.9570	2.68	2.910	0.9669
6	24.570	2.194	11.20	0.9510	2.40	2.540	0.9664
12	17.241	1.533	11.25	0.9771	2.29	3.088	0.9796
24	38.314	3.203	11.96	0.9210	2.41	4.121	0.9746

備註：接觸時間 (Time) = hours

表 4 2.5:100 之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在 pH=3 時之等溫模式計算數據

Langmuir					Freundlich		
Time	K_L	b	C_{max}	R^2	n	K_F	R^2
0.5	0.654	0.039	16.75	0.9803	1.61	0.727	0.9812
1	0.624	0.038	16.53	0.9961	1.54	0.705	0.9760
2	1.191	0.073	16.42	0.9971	1.67	1.162	0.9048
4	1.764	0.108	16.37	0.9656	1.58	1.580	0.8425
6	1.219	0.073	16.64	0.9427	1.14	1.198	0.8871
12	9.009	0.512	17.61	0.9997	1.62	3.958	0.9398
24	9.524	0.557	17.09	0.9942	1.26	5.741	0.9729

備註：接觸時間 (Time) = hours

表 5 5:100 之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在 pH=3 時之等溫模式計算數據

Langmuir					Freundlich		
Time	K_L	b	C_{max}	R^2	n	K_F	R^2
0.5	0.301	0.016	18.38	0.9884	1.58	0.454	0.9648
1	0.492	0.028	17.89	0.9993	1.52	0.631	0.9398
2	0.586	0.034	17.45	0.9971	1.58	0.737	0.9129
4	0.438	0.024	18.25	0.9591	1.14	0.485	0.9117
6	0.413	0.022	19.12	0.9657	1.02	0.398	0.9547
12	1.079	0.056	19.34	0.9586	1.10	1.064	0.9190
24	0.877	0.046	19.05	0.9906	1.03	0.797	0.9966

備註：接觸時間 (Time) = hours

表 6 1:100 之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在 pH=4 時之等溫模式計算數據

Langmuir					Freundlich		
Time	K_L	b	C_{max}	R^2	n	K_F	R^2
0.5	0.257	0.020	12.84	0.9630	1.21	0.313	0.9212
1	0.758	0.058	12.95	0.9931	1.68	0.783	0.9837
2	1.175	0.085	13.79	0.9660	1.90	1.108	0.9731
4	1.277	0.096	13.28	0.9965	1.59	1.157	0.9354
6	1.125	0.091	12.35	0.9887	1.20	0.964	0.9982
12	1.258	0.100	12.53	0.9772	1.10	1.093	0.9838
24	15.528	1.238	12.55	0.9487	2.04	3.450	0.9580

備註：接觸時間 (Time) = hours

表 7 2.5:100 之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在 pH=4 時之等溫模式計算數據

Langmuir					Freundlich		
Time	K_L	b	C_{max}	R^2	n	K_F	R^2
0.5	0.240	0.014	17.36	0.9978	1.35	0.336	0.9607
1	0.283	0.016	17.76	0.9872	1.32	0.387	0.9273
2	0.363	0.020	17.92	0.9394	1.30	0.493	0.8395
4	0.337	0.018	18.87	0.9421	1.14	0.397	0.8780
6	0.576	0.033	17.67	0.9788	1.13	0.586	0.9593
12	0.733	0.039	18.90	0.9884	1.02	0.676	0.9959
24	2.841	0.151	18.76	0.9967	1.10	2.358	0.9956

備註：接觸時間 (Time) = hours

表 8 5:100 之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在 pH=4 時之等溫模式計算數據

Langmuir					Freundlich		
Time	K_L	b	C_{max}	R^2	n	K_F	R^2
0.5	0.200	0.010	19.16	0.9649	1.48	0.317	0.9835
1	0.708	0.038	18.66	0.9982	1.56	0.828	0.9211
2	0.705	0.038	18.42	0.9943	1.34	0.767	0.9482
4	0.521	0.027	18.98	0.9986	1.24	0.560	0.9869
6	0.751	0.040	18.94	0.9664	1.01	0.707	0.9599
12	0.993	0.050	19.69	0.9875	1.06	0.925	0.9881
24	1.059	0.058	18.42	0.9524	1.01	1.011	0.9337

備註：接觸時間 (Time) = hours

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：

$$\text{Pseudo-First Order: } \log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3-4)$$

$$\text{Pseudo-Second Order: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (3-5)$$

$$V_0 = k_2 q_e^2$$

其中 q_t 系時間 t 時之 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 (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，普遍只是適用於起始吸附階段 (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。

本實驗之不同吸附劑與銅離子溶液經充分攪拌接觸後，依設定時間取樣和分析，獲得時間—濃度曲線圖，經由各組動力學模式解析：擬一階動力學模式及擬二階動力學模式，將動力模式之計算值與實驗值以標準偏差 (Standard Deviation, S.D.) 判斷動力學模式之適宜性。因此，由表 9 至表 14 可以得知：所有吸附劑均以擬二階方程式較為符合 ($R^2 > 0.999$)，顯示水中銅離子與幾丁聚醣—淨水廠吸附劑為表面之官能基與金屬離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。

化學吸附 (Chemical Adsorption) 是指吸附質分子 (或離子) 與吸附劑表面原子 (分子或官能基) 發生電子的轉移、交換或共有，形成吸附化學鍵的吸附；由於幾丁聚醣結構中存在一直重複之氨基團，為電子供給者，且當其均勻分布 (結合) 於天然物質表面時，增加了金屬離子 (帶正電) 碰撞到幾丁聚醣—淨水廠結構中之氨基團，發生原子間之電子的交

換、轉移或共有，形成吸附化學鍵的吸附作用。此外，化學吸附的主要特點是：僅發生單分子層吸附、吸附熱與化學反應熱相當、有選擇性、大多為不可逆吸附、吸附層能在較高溫度下保持穩定等。此項結果亦可從本研究之不同吸附劑均符合 Langmuir 等溫吸附模式得到驗證。

表 9 1:100 之幾丁聚醣－淨水廠污泥在 pH=3 時之動力吸附演算數據

Cu(II)	擬一階動力模式			擬二階動力模式			
C_0 (ppm)	k_1	q_e	R^2	q_e	q_e^2	k_2	R^2
50	0.0023	0.0030	0.5129	0.6000	0.3600	3.3873	0.9999
100	0.0035	0.0233	0.3867	0.5455	0.2975	11.5896	0.9999
500	0.0023	0.3923	0.4140	0.9371	0.8782	2.0794	0.9999
1000	0.0023	2.2055	0.6050	11.9190	142.0614	0.0079	0.9999

表 10 2.5:100 之幾丁聚醣－淨水廠污泥在 pH=3 時之動力吸附演算數據

Cu(II)	擬一階動力模式			擬二階動力模式			
C_0 (ppm)	k_1	q_e	R^2	q_e	q_e^2	k_2	R^2
50	0.0021	0.0092	0.8047	0.6000	0.3600	3.3873	0.9999
100	0.0025	0.0677	0.4621	0.5455	0.2975	11.5896	0.9999
500	0.0030	0.2544	0.5025	0.9371	0.8782	2.0794	0.9999
1000	0.0030	2.2055	0.6050	11.9190	142.0614	0.0079	0.9999

表 11 5:100 之幾丁聚醣－淨水廠污泥在 pH=3 時之動力吸附演算數據

Cu(II)	擬一階動力模式			擬二階動力模式			
C_0 (ppm)	k_1	q_e	R^2	q_e	q_e^2	k_2	R^2
50	0.0007	0.0173	0.5459	0.5927	0.3513	0.8618	0.9999
100	0.0012	0.0959	0.2087	1.1819	1.3969	0.2960	0.9999
500	0.0016	0.3555	0.2442	5.9137	34.9714	0.2526	0.9999
1000	0.0021	1.9702	0.5853	11.8906	141.3865	0.0095	0.9999

表 12 1:100 之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在 pH=4 時之動力吸附演算數據

Cu(II)	擬一階動力模式			擬二階動力模式			
C_0 (ppm)	k_1	q_e	R^2	q_e	q_e^2	k_2	R^2
50	0.0021	0.0138	0.8159	0.5994	0.3593	0.7564	0.9999
100	0.0014	0.0628	0.1803	1.1988	1.4370	0.3034	0.9999
500	0.0016	0.3622	0.3120	5.9488	35.3887	0.0923	0.9999
1000	0.0002	1.6665	0.6072	0.9228	0.8517	1.7278	0.9999

表 13 2.5:100 之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在 pH=4 時之動力吸附演算數據

Cu(II)	擬一階動力模式			擬二階動力模式			
C_0 (ppm)	k_1	q_e	R^2	q_e	q_e^2	k_2	R^2
50	0.0016	0.0271	0.9727	0.5981	0.3577	0.3600	0.9999
100	0.0016	0.1414	0.3518	1.1963	1.4312	0.1260	0.9999
500	0.0018	0.3925	0.3736	5.9630	35.5577	0.0574	0.9999
1000	0.0028	2.0725	0.7493	12.0048	144.1153	0.0081	0.9999

表 14 5:100 之幾丁聚醣－淨水廠汙泥在 pH=4 時之動力吸附演算數據

Cu(II)	擬一階動力模式			擬二階動力模式			
C_0 (ppm)	k_1	q_e	R^2	q_e	q_e^2	k_2	R^2
50	0.0007	0.0154	0.3877	0.5939	0.3527	1.1053	0.9999
100	0.0014	0.0850	0.2239	1.1809	1.3946	0.8548	0.9999
500	0.0018	0.3893	0.3412	5.9630	35.5577	0.0600	0.9999
1000	0.0021	1.5492	0.4923	11.8906	141.3865	0.0141	0.9999

4. 結論

本研究利用不同比例之幾丁聚醣－淨水廠汙泥(1:100、2.5:100、5:100)，分別在 pH=3 及 pH=4 之環境下，進行銅離子之批次吸附實驗數據，實驗結果整理如下：

1. 所有吸附劑對於銅離子均具有良好的吸附能力，在反應初期其吸附速率快速上升，約在 6 個小時之後吸附作用達到平衡狀態。
2. 此幾丁聚醣－淨水廠汙泥之吸附效率深受 pH 值之影響，實驗結果

- 顯示：此吸附劑之最佳 pH 值操作條件為 pH=3~4。
3. 利用 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附模式探討，實驗數據顯示：在不同震盪時間下，不同吸附劑(CIS)之 Langmuir 等溫吸附模式分析均較 Freundlich 等溫吸附模式為佳 (R^2 值比較結果)。研究結果證明；幾丁聚醣—淨水廠汙泥的最大吸附容量為每一活性位置均吸附了單一層的銅離子(均勻之單層表面吸附)，且吸附劑上存在許多吸附活性位置(重複之氨基團)，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，當銅離子吸附於一活性位置上便不再行脫附，且不會影響到另一個銅離子的吸附行為。此外，在 Freundlich 等溫吸附式中，所有的 n 值亦大於 1，亦驗證此吸附劑有利於金屬吸附現象的發生，證明此沙子—幾丁聚醣吸附劑對於金屬離子有良好之吸附潛能。
 4. 以 Langmuir 等溫吸附模式分析在平衡時間時，不同比例之吸附劑在 pH=3 之最大吸附量 C_{max} (mg/g)分別為 1:100-CCS (11.20)、2.5:100-CCS (16.644)、5:100-CCS (19.12)，在 pH=4 之最大吸附量 C_{max} (mg/g)分別為 1:100-CCS (12.35)、2.5:100-CCS (17.64)、5:100-CCS (18.92)。
 5. 實驗數再套用在吸附動力模式探討下可得知本實驗所用之吸附劑皆屬符合擬二階動力學模式(其解析偏差值 $R^2 > 0.999$)，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。

誌謝

本研究感謝行政院國科會提供研究經費：大專學生參與專題研究計畫 (NSC 99-2815-C-041-E)。

參考文獻

- 王靜逸，2009，淨水廠汙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 chittosan 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.
- Sankararamakrishnan, 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.
- Zhao, F., Yu, Z.R., Wang, T., Wen, X., Liu, Z.B., Zhao, C.S., (2007). Preparation of porous chitosan gel beads for copper (II) ion adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 147 67-73.