

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

高分子螯合劑(polyacrylate chelate)去除土壤中重金屬可行性之研究

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：90-EV-05

執行期間：90年1月1日至90年12月31日

計畫主持人：李孫榮

共同主持人：

計畫參與人員：

執行單位：

環境工程衛生系

中華民國 91 年 2 月 15 日

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

高分子螯合劑(polyacrylate chelate)去除土壤中重金屬可行性之研究

計畫編號：90-NV-05

執行期限：90年1月1日至90年12月31日

主持人：李孫榮

執行機構：私立嘉南藥理學院 環境工程與衛生系

一、中文摘要

本研究計畫欲採用現今被普遍使用於生活用品(例如：尿布、毛巾、女性衛生用品的吸收劑)中之 polyacrylate chelate 作為螯合劑來去除土壤中之重金屬。由於重金屬在土壤中移動能力較小，不能被分解而消失，使得重金屬長久存在於土壤中，即使重金屬之形態改變，仍含有其污染性及毒性，經由農作物或食物鏈影響人體健康，此被視為環境保護中一大難題。研究顯示高分子螯合劑可去除土壤水相中許多重金屬污染物如 Cd^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ，而處理機制主要靠沈澱和吸附作用。高分子螯合劑吸附 Cu 的現象與吸附劑濃度，pH 值和溫度有關，顯示高分子螯合劑吸附 Cu 之動力是由擴散作用控制，其吸附過程為吸熱反應($\Delta H > 0$)，主要由於 pH 值會影響高分子螯合劑表面的離子化和錯合作用。以熱力學觀點研究不同溫度和 pH 之吸附過程，發現可有效吸附等離子。本研究之主要目的就是評估高分子螯合劑回收作為水處理劑之可行性，藉由界面之吸附、中和與沈澱等作用方式，處理含金屬廢水。本研究計畫利用 polyacrylate 長分子鏈之形態使螯合基移動自由度提高，增加對重金屬之吸附量，且 polyacrylate 為水膠(Hydrogel)高分子及含酯基(COOR)之側鏈，因其高吸水特性，克服孔洞擴散問題，縮短吸附飽和之時間，又 polyacrylate 為生物可相容的材質，對環境中之生物影響大為降低。Polyacrylate polymer 本質上對人體而言是無害，且在任何不同條件下之自然環境皆能穩定的存在以減少對環境之衝擊，polyacrylate polymer 在廢水處理廠中大部分會被污泥及砂所吸附，僅有少部分會溢流出去，特別是對一般較低滲透性低的掩埋場，減少對環境之影響，而可能會影響其吸附效果之因素有：(1)土壤表面鍵結強度；(2)土壤中之有機物質含量；(3)土壤酸鹼度；(4)電解質之存在；(5)反應時間；(6)土壤與水溶液之比；(7)溫度。本研究計畫之目的為運用螯合劑去除土壤中重金屬之可行性，研究結果可提供土壤整治方法之建立及成效參考，未來可與其他受重金屬污染土壤之復育

技術作探討。

關鍵詞：高分子螯合劑、重金屬、吸附

二、緣由與目的

台灣地區土壤污染問題日益嚴重，加上土壤污染之含量、面積及影響層面皆為廣大，造成去除污染物(特別為重金屬污染物)之成效終未達理想，且其土壤污染整治成本及工程耗大，余以降低整治成本及整治流程為目標，尋求適當、普遍及有效之螯合劑以去除土壤中重金屬污染物。既本研究計畫欲採用現今被普遍使用於生活用品(例如：尿布、毛巾、女性衛生用品的吸收劑)中之 polyacrylate chelate 作為螯合劑來去除土壤中之重金屬。由於重金屬在土壤中移動能力較小，不能被分解而消失，使得重金屬長久存在於土壤中，即使重金屬之形態改變，仍含有其污染性及毒性，經由農作物或食物鏈影響人體健康，此被視為環境保護中一大難題。研究顯示高分子螯合劑可去除土壤水相中許多重金屬污染物如 Cd^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ，而處理機制主要靠沈澱和吸附作用。高分子螯合劑吸附 Cu 的現象與吸附劑濃度，pH 值和溫度有關，顯示高分子螯合劑吸附 Cu 之動力是由擴散作用控制，其吸附過程為吸熱反應($\Delta H > 0$)，主要由於 pH 值會影響高分子螯合劑表面的離子化和錯合作用。以熱力學觀點研究不同溫度和 pH 之吸附過程，發現可有效吸附等離子。本研究之主要目的就是評估高分子螯合劑回收作為水處理劑之可行性，藉由界面之吸附、中和與沈澱等作用方式，處理含金屬廢水。本研究計畫利用 polyacrylate 長分子鏈之形態使螯合基移動自由度提高，增加對重金屬之吸附量，且 polyacrylate 為水膠(Hydrogel)高分子及含酯基(COOR)之側鏈，因其高吸水特性，克服孔洞擴散問題，縮短吸附飽和之時間，又 polyacrylate 為生物可相容的材質，對環境中之生物影響大為降低。Polyacrylate polymer 本質上對人體而言是無害，且在在

何不同條件下之自然環境皆能穩定的存在以減少對環境之衝擊，polyacrylate polymer 在廢水處理廠中大部分會被污泥及砂所吸附，僅有少部分會溢流出去，特別是對一般較低滲透性低的掩埋場，減少對環境之影響，而可能會影響其吸附效果之因素有：(1)土壤表面鍵結強度；(2)土壤中之有機物質含量；(3)土壤酸鹼度；(4)電解質之存在；(5)反應時間；(6)土壤與水溶液之比；(7)溫度。本研究計畫之目的為運用螯合劑去除土壤中重金屬之可行性，研究結果可提供土壤整治方法之建立及成效參考，未來可與其他受重金屬污染土壤之復育技術作探討。本次研究僅針對土壤中之重金屬污染物，未來可推演計畫研究同一螯合劑對土壤中不同污染物(如：有機污染物質)之共同去除效力；或混合不同螯合劑同時去除土壤中各種污染物之成效。

三、實驗步驟

1. 實驗材料吸附劑 polyacrylate chelate 前處理：

本研究計畫選定以高分子螯合劑 polyacrylate chelate 為研究對象去除土壤中重金屬污染物之吸附劑材料。高分子螯合劑 polyacrylate chelate 進行試驗前，先將採樣樣品置於 103~105°C 之烘箱去除水分。高分子螯合劑 polyacrylate chelate 的物理與化學性質深受其所含之官能基影響，固含有不同官能基之高分子螯合劑其物理化學性質略有不同。

2. 對 polyacrylate chelate 螯合劑作批次吸附試驗：

將高分子螯合劑 polyacrylate chelate/水(1g/100ml)固液比，採用批次方試進行試驗。對不同批刺調控不同之 pH 值，置於轉速 150rpm、室溫下 25°C 下均勻混合，使用 0.01N NaNO₃ 控制為相同之離子強度，在此條件下進行吸附試驗。於不同反應時間後取樣，經 0.45 μm 薄膜濾紙過濾後，將其濾液以 AA 檢測分析重金屬濃度。可由公式得到其去除率：

$$(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

3. 高分子螯合劑之 pH 檢測：

調置相同固液比例之高分子螯合劑 polyacrylate chelate 浸漬於 0.01N CaCl₂ 中性溶液或超純水中，振盪(150rpm)以均勻混合，經 30 分或 24 小時，將其靜置 1 小時或 24 小時沈澱後，檢測 pH 值，以求得高分子螯合劑 polyacrylate chelate 之 pH 值。

4. 高分子螯合劑抗酸鹼強度之測定：

配製固液比 1g/100ml 之高分子螯合劑 polyacrylate chelate，將其放置於 pH=2.0 HCl、pH=7.0 純水或 pH=12.0 NaOH 溶液萃取，進行抗酸、鹼強度試驗，得以探討出高分子螯合劑 polyacrylate chelate 於不同 pH 值水

溶液中吸附重金屬之能力。

四、結果與討論

1. 高分子螯合劑吸附重金屬受土壤水溶液 pH 值之影響

圖 1 為高分子螯合劑 polyacrylate chelate 在固液比 1g/100ml，置於固定轉速 150rpm 情況下，分別在不同 pH 值分別吸附 Cd(II)、Cr(VI)、Cr(III)及 Pb(III)之結果，高分子螯合劑隨水溶液 pH 值升高而增加吸附重金屬陽離子之能力，而 Cr(VI)為特例，其吸附能力因土壤水溶液 pH 值升高反而降低，從變化趨勢看出高分子螯合劑在適當操作條件下為良好吸附劑，頗具有活性碳或金屬氧化物之吸附特性。當 pH 高時(例如當 pH>7.0)高分子螯合劑幾乎可以完全有效的去除土壤水溶液中之重金屬陽離子。主要因土壤水溶液中 pH 值(H⁺或 OH⁻)會影響高分子螯合劑表面之電性分佈離子化程度、離子強度和吸附質(重金屬)的物種分佈，高分子螯合劑表面官能基會隨著 pH 之改變而有不同程度之解離。從本研究試驗推得高分子螯合劑之 pH_{ZPC} 大約為 6.4，當 pH 大於 pH_{ZPC} 時，高分子螯合劑官能基表面淨電荷為負，因此極易吸附重金屬陽離子。表一顯示高分子螯合劑在高 pH 值狀態下，去除重金屬陽離子之能力愈強；而高分子螯合劑在相同之表面負荷與固液比 1g/100ml，離子強度 0.01M NaNO₃，當水溶液 pH4.5 時每克高分子螯合劑之吸附容量為 6592 mgCd/kg 高分子螯合劑，pH6.0 為 2297mgCd/kg 高分子螯合劑。

2. 高分子螯合劑在等溫下對重金屬之吸附曲線

高分子螯合劑對重金屬等溫吸附曲線可以顯示在定溫狀態下各種吸附情形與吸附劑之吸附能力，目前已有各種數學關係式被用來描述固液間吸附現象之平衡分佈。Freundlich and Langmuir 兩吸附模式已常被使用，

Langmuir 吸附模式 $Q = \frac{qkc}{1+kc}$ 式中 Q 為平衡吸附量

(mg/g)；C 為平衡濃度；q 為飽和或最大吸附量；K 為 Langmuir 常數或熱力學動力參數。Langmuir 模式最常被使用來預測或推估單層最大吸附量，模式假設吸附劑表面具有均勻分佈之吸附位址，每一個吸附位置只能吸附一個吸附質，而且其具有相同之親和力。表一顯示當土壤水溶液之 pH 值分別控制在 4.5 及 6.0 時，高分子螯合劑吸附重金屬之平衡吸附量，pH 值或進流重金屬陽離子污染負荷愈大時，重金屬即愈容易吸附於高分子螯合劑上，即飽和吸附量愈趨於飽和。Langmuir 吸附參

數可由 $\frac{1}{Q} = \frac{1}{q} + \frac{1}{kq} \left(\frac{1}{C_e}\right)$ 方程式，以 $\frac{1}{Q}$ 與 $\frac{1}{C_e}$ 的實

驗數據作線性迴歸可得飽和吸附量 q。

Freundlich 吸附模式 $Q = k_F C^{1/n}$ 式中 Q 為平衡吸附

量(mg/g), C 為平衡濃度(mg/L), K_f 與 n 為 Freundlich 等溫吸附曲線之參數。Freundlich 模式假設吸附劑在不同之表面吸附飽和度會有不同之鍵強度或吸附強度, 將平衡吸附量 Q 與溶液中重金屬平衡濃度 C_e 之實驗數據取對數 $\text{Log}Q$ 與 $\text{Log}C_e$ 作線性迴歸即可求得高分子螯合劑在土壤水溶液吸附重金屬之 Freundlich 等溫吸附式參數值。

3. 土壤水溶液對高分子螯合劑之吸附影響

高分子螯合劑在土壤水溶液 pH=7.0 時之吸附重金屬反應過程之自由能(ΔG), ΔG 可由 $\Delta G = -RT \ln K$ 求得, ΔG 小於 0 顯示此吸附過程為自發反應。水溶液 pH 7.0 時 Cd 之 $\Delta G = -437 \text{Kcal/mole}$, 而水溶液 pH 5.5 時 Cd 之 $\Delta G = -329 \text{Kcal/mole}$, 由結果顯示 pH 愈高, ΔG 愈小, 因此高分子螯合劑吸附作用之實現能力愈強。

4. 研究討論:

(1) 高分子螯合劑在超純水與 0.01M CaCl_2 溶液之 pH 值為 10.7~11.24 時, 具有很強之緩衝能力; 若將高分子螯合劑浸泡在 pH=2.0 之 HCl 酸性介質環境中, 由於高分子螯合劑上之重金屬為可移動性, 所以溶出重金屬之總量較多, 若在中性(pH=7.0)或鹼性(pH=12.0)介質環境下, 重金屬 Zn 溶出濃度則非常低。

(2) 水溶液酸鹼值對高分子螯合劑吸附重金屬陽離子之影響, 為隨著水溶液 pH 升高而高分子螯合劑吸附重金屬陽離子之能力增加, 高分子螯合劑去除重金屬之機制主要為吸附作用。有添加高分子螯合劑吸附處理後可提高放流水水質, 殘餘重金屬污染物濃度遠低於不加高分子螯合劑以沈澱作用方式之對照組。

(3) 高分子螯合劑處理重金屬表面化學反應之動力行為, 可適用以 Elovich 方程式表示之, 在極短時間 30 分鐘, 即已接近平衡狀態。

(4) 高分子螯合劑吸附重金屬 Cd 之現象與平衡分佈情形與 Langmuir 吸附等溫式較符合, 當水溶液 pH=5.5 時自由能(ΔG)為 -6.246kcal/mole , 顯示吸附過程為自發反應, 且土壤水溶液 pH 值愈高時, 高分子螯合劑吸附作用之實現能力愈強。

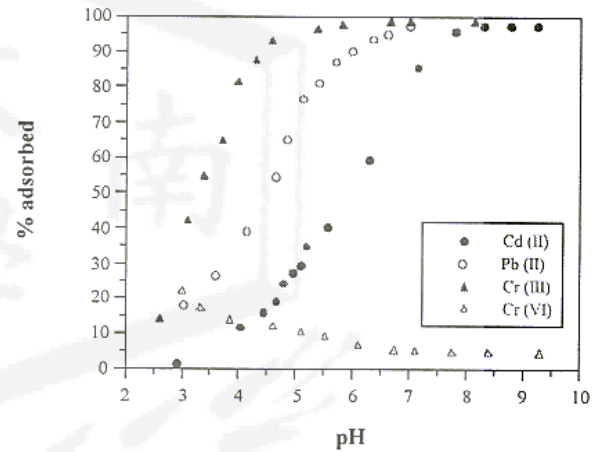
表一 四種不同重金屬於不同 pH 值下 Langmuir 常數

Metal	pH 4.5		pH 6.0	
	Γ_m	K	Γ_m	K
Cd(II)	3644	0.078	5982	0.125
Pb(III)	10785	0.178	16303	0.218
Cr(III)	3855	0.428	6812	0.052

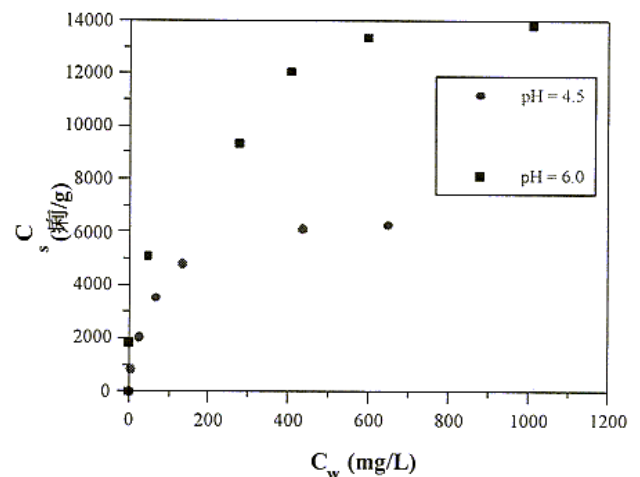
Cr(VI)	825	0.048	564	0.016
--------	-----	-------	-----	-------

表二 四種不同重金屬於不同 pH 值下 Freundlich 常數

Metal	pH 4.5		pH 6.0	
	K_f	1/n	K_f	1/n
Cd(II)	659.2	0.475	2297	0.319
Pb(III)	3433	0.180	6868	0.144
Cr(III)	847.1	0.267	1935	0.250
Cr(VI)	122.6	0.418	44.0	0.566



圖一 不同水溶液 pH 值, 高分子螯合劑之吸附容量。



圖二 水溶液 pH=4.5 及 6.0 高分子螯合劑去除重金屬之等溫吸附曲線。

六、參考文獻

- I. Tabushi, Y. Kobuke and T. Nishiya; *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3515 (1979)
- M. Tomoi, O. Abe, N. Takasu and H. Kakiuchi; *Makromol. Chem.*, **184**, 2431 (1983)
- G. E. Morris, B. Vincent and M. J. Snowden; *Progr Colloid Polym Sci.*, **105**, 16 (1997)
- S. Kobayashi, M. Tokunoh, T. Saegusa and F. Mashio; *Macromolecules*, **18**, 2357 (1985)
- H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka and E. Sugihara; *J. of Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1993 (1987)
- A. Denizli, G. Kokturk, B. Salih, A. Kozluca and E. Piskin; *J. of Appl. Polym. Sci.*, **63**, 27 (1997)
- B. Salih, A. Denizli and E. Piskin; *Sep. Sci. and Technol.*, **31**, 715 (1996)

