

科技部補助

大專學生研究計畫研究成果報告

* ***** *
* 計 畫 : 以幾丁聚糖固化於膨潤土應用於透水性反應牆去除水 *
* 名 稱 : 中銅與鎳之研究 *
* ***** *

執行計畫學生：張智全

學生計畫編號：MOST 103-2815-C-041-003-E

研究期間：103年07月01日至104年02月28日止，計8個月

指導教授：萬孟瑋

處理方式：本計畫可公開查詢

執行單位：嘉藥學校財團法人嘉南藥理大學環境工程與科學系(含碩士班)

中華民國

104年03月16日

以幾丁聚糖固化於膨潤土應用於透水性反應牆去除水中

銅與鎳之研究

張智全

嘉南藥理大學 環境工程與科學系

結案報告

前言

本研究利用具備生物可分解特色的生物高分子聚合物(Biopolymer)幾丁聚醣(Chitosan)結合不同自然物質來過濾含銅溶液，幾丁聚醣主要由幾丁質經去乙酰化所製成，且幾丁聚醣表面因具有胺基官能基故可與重金屬離子相互作用，進而形成吸附機制。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聚合物，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合及吸附作用，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承載幾丁聚醣之基質，卻未降低其吸附效能，實為一有效降低處理成本之概念[15]。

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、10:100、20:100)固化於膨潤土形成生物吸附劑，並進行不同濃度之銅與鎳離子(50、100、500、1000 ppm)之固定化床吸附塔-管柱試驗。研究結果得知，不同比例之吸附劑對於銅、鎳

離子具有良好之吸附效果，但因幾丁聚醣比例不同，所以可從耗竭點上觀察出其不同吸附能力，詳細結果可參考本文第三章。

1. 緒論

1.1 重金屬之汙染

近年來，國內工商業快速成長，對環境所造成的傷害也愈來愈嚴重，其中又以毒性事業廢棄物中可能含有之無機重金屬，以及一些人工合成之毒性有機物，如氯苯、氯酚等，對土壤及地下水環境造成嚴重之危害。若以自然界中地下水及土壤的無機污染物而言，其主要的來源為微量元素及重金屬，例如砷(As)、硼(B)、鉛(Pb)、鋅(Zn)、鉻(Cr)、鎘(Cd)、銅(Cu)、鎳(Ni)、汞(Hg)及硒(Se)等[1]。

重金屬會透過飲食、呼吸或是直接接觸的途徑進入人體，但是重金屬不像其他的毒素可由肝臟分解代謝，然後排出體外。相對的，它極易積存於大腦、腎臟等器官，漸進式的損壞身體正常功能。此外，重金屬進入人體後，大部分會與體內的蛋白質、核酸(DNA、RNA)結合。蛋白質在生物體內的作用主要是進行酵素反應，當這些酵素和重金屬結合時，就會導致酵素的活性消失或減弱。另一方面，當重金屬和核酸結合時，便會導致核酸的結構發生變化，使得基因突變，影響細胞遺傳，產生畸胎或癌症 [1]。

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、二十年才會顯現出來。因此，本計畫以綠色設計為概念，使用生物可分解之材料，結合自然物質，研發高效能的吸附劑，並建立透水性反應牆(Permeable Reactive Barrier)，以解決地下水中重金屬的污染，並避免二

次污染物的形成；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。

1.2 鎳的特性與對人體的危害

鎳性質與鐵和鈷具有相似之處，並稱為「鐵系金屬」，但鎳在化合物中通常呈現氧化態，這是其3d 軌道超過半充滿的狀態所致。鎳常溫下水和空氣較為穩定，溶於稀酸，與濃硝酸反應激烈，而眾所周知鐵在濃硝酸中會發生「鈍化」，這也反應了鎳與鐵性質上的差異。鎳不與強鹼作用，因此可用鎳制的坩堝熔融鹼性物質。鎳中毒可能暴露職業包括：鎳的提煉業、鎳合金業、電鍍業、焊接業、鎳鎘電池業、製玻璃瓶業、製錢幣業、珠寶業、陶器業、染料業、電腦零件及磁帶業 [1]。

一般常見於吸入有機鎳 Nickel carbonyl 所致，中毒症狀類似一氧化碳中毒，但合併有血糖及尿糖上升；腦、肺水腫，肝臟變性 (degeneration of the liver)、眼睛、喉嚨和鼻子刺痛。鎳中毒伴隨噁心嘔吐、頭痛頭暈、失眠、躁動持續數小時、然後 12 小時到 5 天沒症狀。隨之會有如肺炎般的胸悶心悸、呼吸困難、咳嗽、流汗、虛弱及視力模糊。嚴重者 4 到 13 天可能會死亡。二價無機鎳中毒：誤飲鎳污染的飲水或透析用水被污染所致，其症狀為噁心嘔吐、頭痛、心悸、呼吸短促、咳嗽、腹瀉、虛弱等持續 1-2 天 [1]。

從事電鍍業者長期皮膚接觸會有過敏性皮膚炎(nickel dermatitis) 發生，另外慢性呼吸道疾病、免疫機能異常、及癌症都可能發生 [1]。

1.3 銅的特性與對人體的危害

銅在乾燥空氣中安定，可保持金屬光澤。但在潮溼空氣中，表面會生成一層銅綠(鹼式碳酸銅，分子式： $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)，保護內層的銅

不再被氧化。銅的離子(銅質)對生物而言，不論是動物或植物，是必需的元素。工業主要用到之銅化物為硫化銅、氧化銅、硫酸銅等。純銅是一種堅韌、柔軟、富有延展性的紫紅色而有光澤的金屬，但長期接觸氧化銅，也是會造成呼吸道等等的身體疾病的。銅在環境中相當普遍，可能會經由呼吸、飲水、攝食以及皮膚接觸土壤、水及其他含銅的物質而暴露。銅在空氣中的濃度大約200 ng/m³，像是將銅礦處理成金屬銅的精鍊廠，濃度就可能高達5000 ng/m³。若你是在銅礦場或是加工處理工廠的附近工作或居住，就有可能會吸入含高濃度銅的灰塵。銅中毒可分急性銅中毒與慢性銅中毒，急性銅中毒可能造成原因：主要因為冶煉銅時造成環境污染，會造成胃腸道黏膜刺激癥狀，如惡心、嘔吐、腹瀉，溶血作用特別明顯，尿中出現血紅蛋白，繼而出現黃疸及心律失常，嚴重時可出現腎功能衰竭及尿毒癥、休克。慢性銅中毒原因：呼吸系統長期接觸銅塵、銅煙的工人，會造成呼吸系統癥狀為咳嗽、咳痰、胸痛、胸悶，有的囉血、鼻咽黏膜充血、鼻中隔潰瘍，甚至可引起塵肺和金屬煙霧熱[1]。

銅影響人體重大事件如：綠牡蠣事件，台灣台南與高雄縣茄萣鄉海域於1986 年所發生的大規模污染情形。該事件原於二仁溪兩岸的五金業者，為求自身的利益，而焚燒、酸洗、電鍍等五金類，而其廢液又不經處理，而直接侵倒置溪中，然而，其廢液中充滿許多重金屬，經由溪流流到海中，而在海口處之牡蠣，大量吸收重金屬之銅離子，而經由生物累積作用，顏色慢慢轉變成綠色，而稱這種牡蠣為綠牡蠣。食用後會造成人體影響銅離子過剩，會引起肝硬化、消化系統傷害、運動障礙和知覺神經受損等傷害。而其與致癌之關聯還有待商確[2]。

1.5 生物高分子聚合物—幾丁聚醣

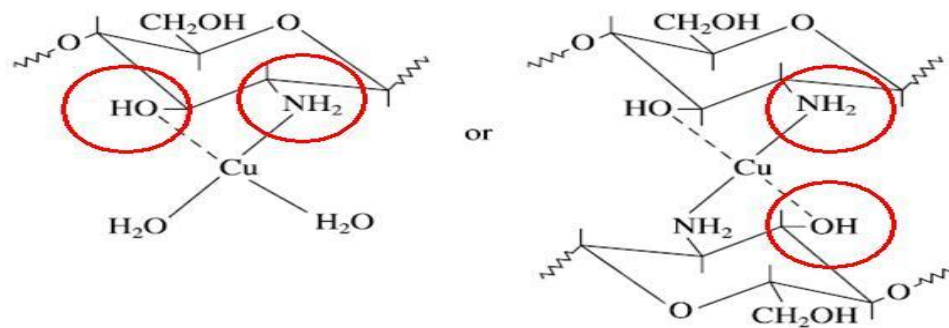
生物高分子聚合物是由可不斷重複取得的天然資源，如微生物、植物及動物等，所製成的一種聚合物、具生物可分解的能力、生產時無其他毒害產生、可替代以石油為基質的傳統塑膠，可利用傳統塑膠的生產機器加工，並可以ISO14855 檢測，以取得可堆肥化的標準，為環境最友善的熱可塑性塑膠材料 [3]。

幾丁聚醣(Chitosan)，學名是 β -poly-D-glucosamine 是類似木質纖維素的高分子醣類聚合物，是自然界唯一帶有正電，且具吸附效果的動物纖維，每一葡萄糖胺單位含有一個氨基酸(NH_2)，帶有陽電荷性質。

此外，甲殼素所製成之天然高分子物質與生物體細胞有良好組織相容性(histocompatibility)，不會造成排斥現象，幾乎無毒性，又可被生物分解(biodegradable)，具有生物活性(biological function)，且分子結構如聚合長度、聚合之鍵結方式等皆可變異。通常可將其製成膠狀(gels)、珠狀(beads)、纖維狀(fibers)、膠質狀(colloids)及薄膜狀(films)等。此外，因其具有氨基團(Amino Group)和氫氧基，易於化學修飾，而能製成其他之衍生物 [4]。

1.6 幾丁聚醣應用於重金屬吸附之研究

近年來，幾丁聚醣廣泛的被運用來處理環境問題，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。Kang et al., [5]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，是因幾丁聚醣的吸附效益取決於其結構中一直重複之氨基團，為電子供給者，能對溶液中帶正電的金屬離子產生吸附現象，其吸附結構(如圖1)所示。



(圖1) 幾丁聚醣吸附銅離子之結構圖 [6、7]

近年來，許多研究已證明幾丁聚醣具有吸附水中不同金屬的能力，然而在實場應用上，重金屬吸附劑之設計及使用皆有其經濟成本上的限制，因為在自然界之土壤或水體中污染源的擴散，往往是大面積、大區域的；如以生物復育的概念處理污染物，則須在其污染路徑上建立一大型之透水性反應牆；如此，則須使用大量的吸附劑，若單獨使用幾丁聚醣，則整個處理過程的經濟成本過高，不敷使用。

有鑑於此，學生所參與之研究團隊已成功的利用自然界極易取得之天然物質：沙子(sand)與幾丁聚醣結合，製備可自然降解之生物吸附劑，對水中銅、鉛離子之吸附效果極佳 [8, 9, 10]。

此外，雖然沙子—幾丁聚醣吸附劑對於銅離子與鉛離子有良好之吸附效益，然自然界中仍存在許多不同的天然物質，如黏土(Clay)及矽土(Silt)等，且其單體皆呈現比沙子更好之吸附效益；本研究團隊亦以最佳合成條件之非交聯式及交聯式膨潤土—幾丁聚醣吸附劑進行多樣重金屬之基礎吸(脫)附研究，如：鉛(Pb)、鎳(Ni)、鋅(Zn)及鎘(Cd)等，並探討單一金屬和多種金屬與生物吸附劑之間的競爭吸附關係，進而建立其吸附模式及確立其吸附機制 [11, 12, 13, 14]。

2. 實驗材料與方法

2.1 實驗器材及設備

2.1.1 實驗藥品：

1. CuSO₄：GR 級，Merck 公司，德國。
2. NiSO₄：GR 級，Merck 公司，德國。
3. HCl：GR 級，Merck 公司，德國。
4. NaOH：GR 級，Merck 公司，德國。
5. ICP Standard for Cu：Merck 公司，德國。
6. 幾丁聚醣：Sigma 公司，美國。
7. 膨潤土：弘耀公司，日本。

2.1.2 實驗儀器設備：

1. 攪拌器：廠牌 HIPOINT，型號 Smarter。
2. 烘箱：廠牌 CHANNEL，型號 DV425。
3. 天平：廠牌 OHAUS，型號 AR2140。
4. 感應耦合電漿放射光光譜儀：廠牌 PERKIN ELMER，
型號 Optima2100DV。
5. 篩網：廠牌 KUANG YANG，型號 NO.25、NO.35、NO.45。
6. 過濾頭：廠牌 PALL，型號：GHP 0.45μm。
7. BET 表面分析儀：廠牌 MICROMERITICS，型號：ASAP2020。

2.2 實驗架構及方法：

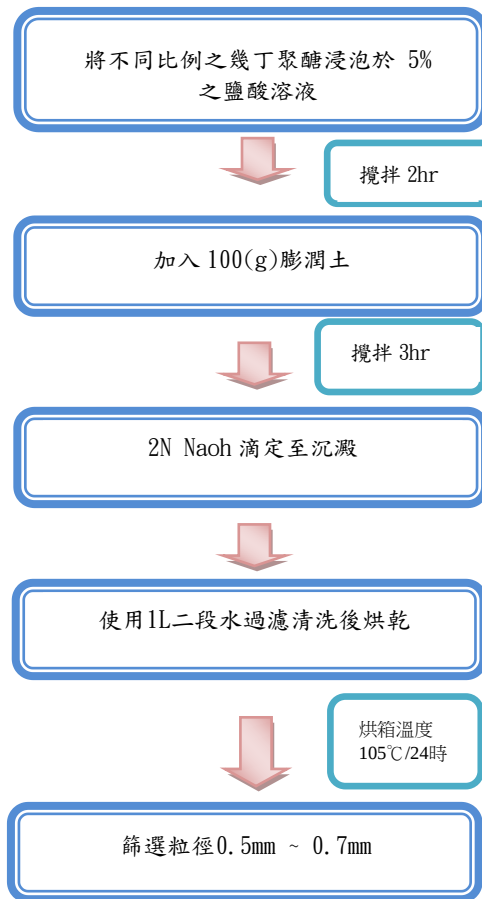
為能實際解決水中重金屬之污染問題，本研究以固定床管柱實驗建立流動吸附之基礎實驗數據，後而進行 ICP 之重金屬數據分析，從操作數據中延伸討論及分析結果，使其做為市場需求應用之基準參考資料，實驗架構如(圖 2)。



(圖2) 研究架構及流程圖

2.3膨潤土-幾丁聚醣吸附劑之製備：

本研究參考楊榮宏[15]，2012，利用幾丁聚醣改質濾材於管柱中吸附與回收銅金屬之研究，建立本研究之吸附劑之製備方法：將購賣之試藥級之幾丁聚醣，將不同比例之幾丁聚醣浸泡於 5%之鹽酸溶液中攪拌 2 小時，而後加入100(g)膨潤土持續攪拌3小時，而後以2N Naoh滴定至沉澱，續以 1 L 去離子水反覆沖洗，後放置105°C之烘箱乾燥24小時，確認乾燥後接著使用篩網篩出0.05~0.07(mm)之粒徑大小即為CCB成品，步驟流程如(圖3)。



(圖3) 膨潤土-幾丁聚醣吸附劑之製備流程圖

2.4 固定床吸附塔-管柱吸附進行方式：

以銅與鎳金屬為吸附效能測試，將硫酸銅(CuSO_4)和硫酸鎳(NiSO_4)溶於 RO 水中，配置四種不同的金屬離子濃度：50 mg/ L、100mg/ L、500mg/L 及 1000 mg/ L，而本研究嘗試在 pH 值下(pH 4)，探討不同吸附劑之吸附效能。

銅與鎳金屬溶液中，於室溫下進行連續試管柱吸附研究，以取得最佳化條件製備之膨潤土—幾丁聚醣吸附劑。

如何製備含銅的金屬溶液，如下：

如製備 1000ppm 之銅金屬溶液需加入 3.518g 的硫酸銅定量至 1L。

如製備 500ppm 之銅金屬溶液需加入 1.759g 的硫酸銅定量至 1L。

如製備 100ppm 之銅金屬溶液需加入 0.3518g 的硫酸銅定量至 1L。

如製備 50ppm 之銅金屬溶液需加入 0.1759g 的硫酸銅定量至 1L。

如何製備含鎳的金屬溶液，如下：

如製備 1000ppm 之鎳金屬溶液需加入 4.901g 的硫酸鎳定量至 1L。

如製備 500ppm 之鎳金屬溶液需加入 2.454g 的硫酸鎳定量至 1L。

如製備 100ppm 之鎳金屬溶液需加入 0.491g 的硫酸鎳定量至 1L。

如製備 50ppm 之鎳金屬溶液需加入 0.254g 的硫酸鎳定量至 1L。

此試驗，以取 6g 之膨潤土—幾丁聚醣或其個別單體為吸附劑，置於高 20cm 管柱中，此時吸附劑厚度約為 2cm，在以抽水幫浦抽送配置重金屬溶液加入管柱中，採分鐘 5ml 之流速做為放流，及每次試驗時間為 90 分鐘，每五分鐘收集放流口之水樣，將收集完水樣使用 0.45 μm 濾頭進行過濾，並對過濾後水樣進行稀釋，稀釋後之水樣即可進行 ICP-OES 之分析，銅與鎳重金屬之濃度，並探討不同吸附劑之吸附能力及分別探討不同比例之吸附劑之不同濃度貫穿與耗竭時間以及不同吸附劑之吸附能力。

3. 結果與討論

3.1 膨潤土—幾丁聚醣吸附劑之表面特性分析

3.1.1 比表面積和孔徑分布：

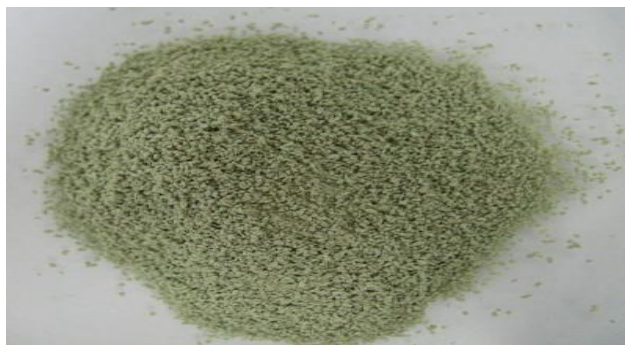
比表面積是藉由分析氮氣等溫吸附、脫附實驗曲線，並利用吸附模式推估個別樣品的比表面積。其分析的方法如下：將乾燥後的吸附劑置入管柱中，首先於高溫下進行脫氣(50~230°C)，已吸附在吸附劑表面之空氣水分子脫除，在低溫狀態下將氮氣吹入管柱，使其吸附在吸附劑顆粒表面後再將以高溫脫附吸附在吸附劑表面之氮氣，經由

Brunauer-Emmett-Teller(BET)儀器測定期壓力變化，做為氮氣吸脫附量之基準，並且根據BET法求得各樣品的比表面積。

3.1.2膨潤土－幾丁聚醣吸附劑比表面積之測定

決定吸附劑之吸附能力，主要可依據比表面積、孔隙大小分布與平均孔洞直徑來測定吸附劑之大小，本實驗所使用製備吸附劑：幾丁聚醣、膨潤土、膨潤土-幾丁聚醣(CCB, 1:20)如(圖4)，等三種吸附劑，經過比表面積分析分析後，測得其比表面積及平均孔洞直徑(Average Pore Diameter)，結果如表1所示。

結果顯示幾丁聚醣(Chitosan)之比表面積最小，幾丁聚醣雖然比表面積小，可知：其吸附行為主要是化學吸附，吸附機制是由醣分子結構上的胺基與羥基進行螯合吸附，與金屬離子形成配位鍵所致。反觀膨潤土，其比表面積均比幾丁聚醣為高，針對重金屬離子之吸附機制，主要是利用其比表面積進行物理性吸附，將吸附質附著在顆粒間之孔隙上，而經與幾丁聚醣固化後的CCB，其比表面積比未固化的膨潤土為小，但平均孔洞直徑增大。主要由於幾丁聚醣固化於吸附載體之孔洞內，導致比表面積降低；但吸附載體因與幾丁聚醣產生鍵結，故其平均孔洞直徑較原黏土為大。



(圖4) 膨潤土-幾丁聚醣(CCB, 1:20)

表1 製備吸附劑之比表面積分析結果

總類	BET 比表面積(m ² /g)	平均孔洞直徑(nm)
Chiosan	0.0368	1111.45
Bentonite	43.7578	24.2324
CCB (1:20)	8.2874	85.14159

3.2製備不同比例吸附劑之 Cu(II)、Ni(II)溶液在不同濃度下吸附反應試驗

吸附貫穿曲線中，當放流水溶質濃度達到進流水溶質濃度的 10% 時，稱為貫穿點 (breakthrough point)，此時的溶質濃度稱為貫穿濃度 (breakthrough concentration)。而當流水溶質濃度達到進流水溶質濃度的 90%時，稱為耗竭點 (exhaustion points)，此時代表吸附床柱不再有多餘的吸附容量。[15]

本研究以幾丁聚醣固化於膨潤土不同比例之吸附劑進行貫穿試驗，並以自行配製含之銅廢水、鎳廢水，其進流濃度分別為 50mg/L、100mg/L、500mg/L、1000mg/L，在相同 pH 值 (4)下，以 5ml/min 之流速進流至管柱過濾系統。樣品採集後，將不同時間點與濃度值帶入模式，即可得貫穿曲線圖，如(圖5)、(圖6)、(圖7)、(圖8)、(圖9)、(圖10)、(圖11)、(圖12)，並探討及計算不同條件參數下，各比例吸附劑之吸附率及其效益。

3.2.1 製備不同比例吸附劑在相同pH、不同濃度下之貫穿耗竭時間實驗

濃度貫穿、耗竭時間實驗將使用、幾丁聚醣固化膨潤土吸附劑過濾含銅(II)、鎳Ni(II) 其濃度分別為 50mg/L、100mg/L、500mg/L、

1000mg/L；並在 pH 值 (4)條件下，探討吸附劑對於銅(II)、鎳(II)離子之濃度貫穿、耗竭時間之情形，如(圖5)、(圖6)、(圖7)、(圖8)、(圖9)(圖10)、(圖11)、(圖12)。

3.2.2 製備不同比例吸附劑在相同pH、不同濃度下之濃度貫穿時間

實驗得知，不同比例之吸附劑分別在 Cu_{2+} 、 Ni_{2+} 濃度分別為 50mg/L、100mg/L、500mg/L、1000mg/L時、相同pH之貫穿時間，我們以(圖5)和表2可以看出當 Cu_{2+} 在濃度50mg/L時的貫穿曲線，除了(20:100)之比例，在試驗終了時，未達貫穿點，而其他比例吸附劑，平均貫穿時間約為(5min)，並沒有太明顯的時間差距，而我們以(圖8)和表2可以觀察出當 Cu_{2+} 在濃度1000mg/L時貫穿曲線，所有比例吸附劑平均貫穿時間為(5min)，後我們以(圖9)和表3可以觀察出當 Ni_{2+} 在濃度50mg/L時，所有比例之吸附劑，貫穿點時間平均為(5min)，其可以看出在貫穿點時，並沒有明顯的時間差距，在以(圖12)和表3做觀察當 Ni_{2+} 在濃度1000mg/L時，可以觀察出貫穿點時間平均約為(5min)，綜合以上論述，我們以 Cu_{2+} 、 Ni_{2+} 在本研究中，所使用最低濃度與最高濃度之圖表比較後，得知在貫穿曲線時，使用本研究，不同比例之吸附劑與不同濃度之銅、鎳廢液時並沒有較明顯之差異。

3.2.3 製備不同比例吸附劑在相同pH下、不同濃度下之濃度耗竭時間

實驗得知，吸附劑分別在 Cu_{2+} 、 Ni_{2+} 濃度分別為 50mg/L、100mg/L、500mg/L、1000mg/L、相同pH之耗竭時間，我們以(圖5)和表4觀察出當 Cu_{2+} 在濃度50mg/L時耗竭點分別為，(20:100) 持續吸附未達耗竭點、(10:100) 持續吸附未達耗竭點、(5:100) 持續吸附未達耗竭

點、(2.5:100) 65min、(1:100) 50min，以上可以看出在相同濃度時，其幾丁聚醣比例越高之吸附劑吸附能力較優於幾丁聚醣比例越低之吸附劑，而以(圖8)和表4觀察出當 Cu_{2+} 在濃度1000mg/L時耗竭點分別為，(20:100) 65min、(10:100) 60min、(5:100) 50min、(2.5:100) 15min、(1:100) 10min，由此也可觀察出幾丁聚醣比例越高時吸附劑吸附能力較優於幾丁聚醣比例越低之吸附劑，且在 Cu_{2+} 廢液濃度50mg/L與1000mg/L之比較時，當濃度較高時，到達耗竭時間越短，當濃度越低時，則到達耗竭時間越長，而由(圖9)和表5觀察出當 Ni_{2+} 在濃度50mg/L時耗竭點分別為，(20:100) 持續吸附未達耗竭點、(10:100) 持續吸附未達耗竭點、(5:100) 持續吸附未達耗竭點、(2.5:100) 55min、(1:100) 40min，以上看出在相同濃度時，其幾丁聚醣比例越高之吸附劑吸附能力較優於幾丁聚醣比例越低之吸附劑，後我們我們以(圖12)和表5觀察出在濃度1000mg/L時耗竭點分別為，(20:100) 50min、(10:100) 50min、(5:100) 40min、(2.5:100) 30min、(1:100) 30min，由此可觀察出幾丁聚醣比例越高時吸附劑吸附能力較優於幾丁聚醣比例越低之吸附劑，且在 Ni_{2+} 廢液濃度50mg/L與1000mg/L之比較時，當濃度較高時，到達耗竭時間越短，濃度越低時，則到達耗竭時間越長，綜合以上論述，我們以 Cu_{2+} 、 Ni_{2+} 在本研究中，所使用最低濃度與最高濃度之圖表比較後得知，當使用本研究幾丁聚醣比例越高之吸附劑時，因越慢到達耗竭點，吸附有效時間則較長，吸附劑比例越低時，越快到達耗竭點，則吸附有效時間較短，而在 Cu_{2+} 、 Ni_{2+} 、不同濃度中，可以看出當廢液濃度越高時，則到達耗竭點時間越短，吸附有效時間越短，廢液濃度越低時，則到達耗竭時間越長，吸附有效時間越長，也可得知，在耗竭點時 Cu_{2+} 、 Ni_{2+} 、吸附效果，結果是 $\text{Cu}_{2+} > \text{Ni}_{2+}$ 。

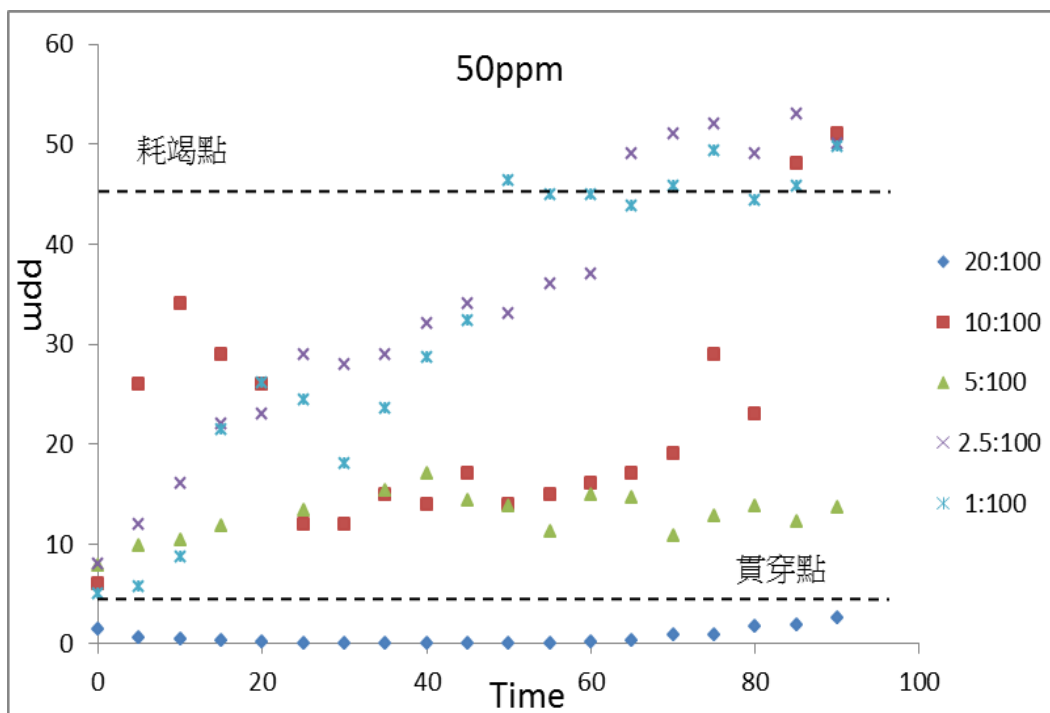


圖5 不同比例吸附劑在Cu(II)50ppm(貫穿、耗竭曲線)

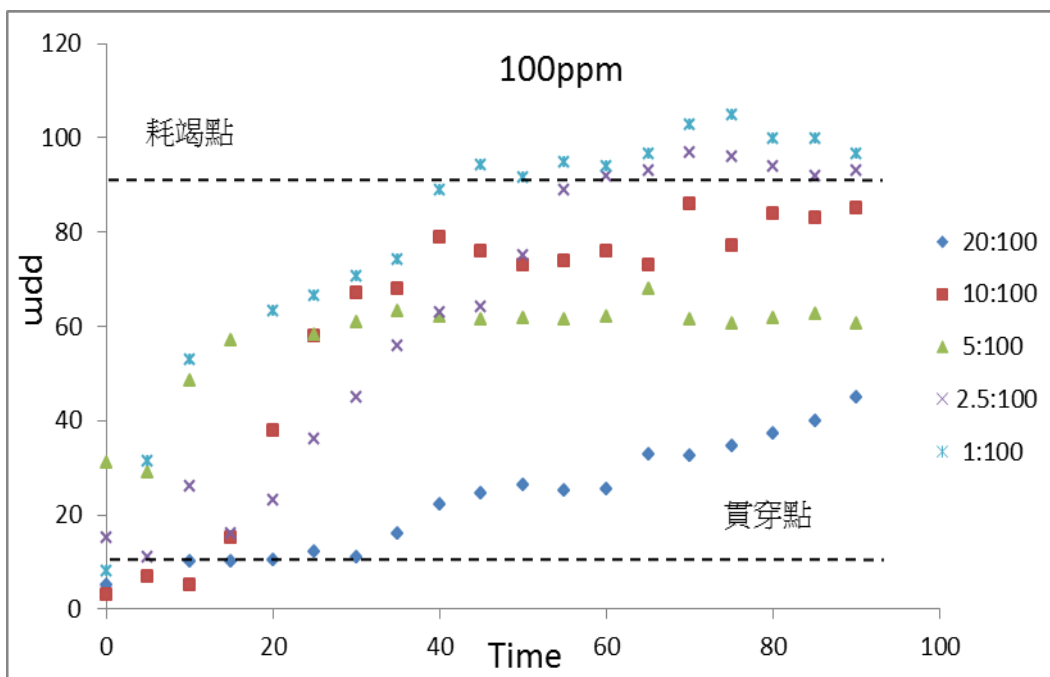


圖6 不同比例吸附劑在Cu(II)100ppm(貫穿、耗竭曲線)

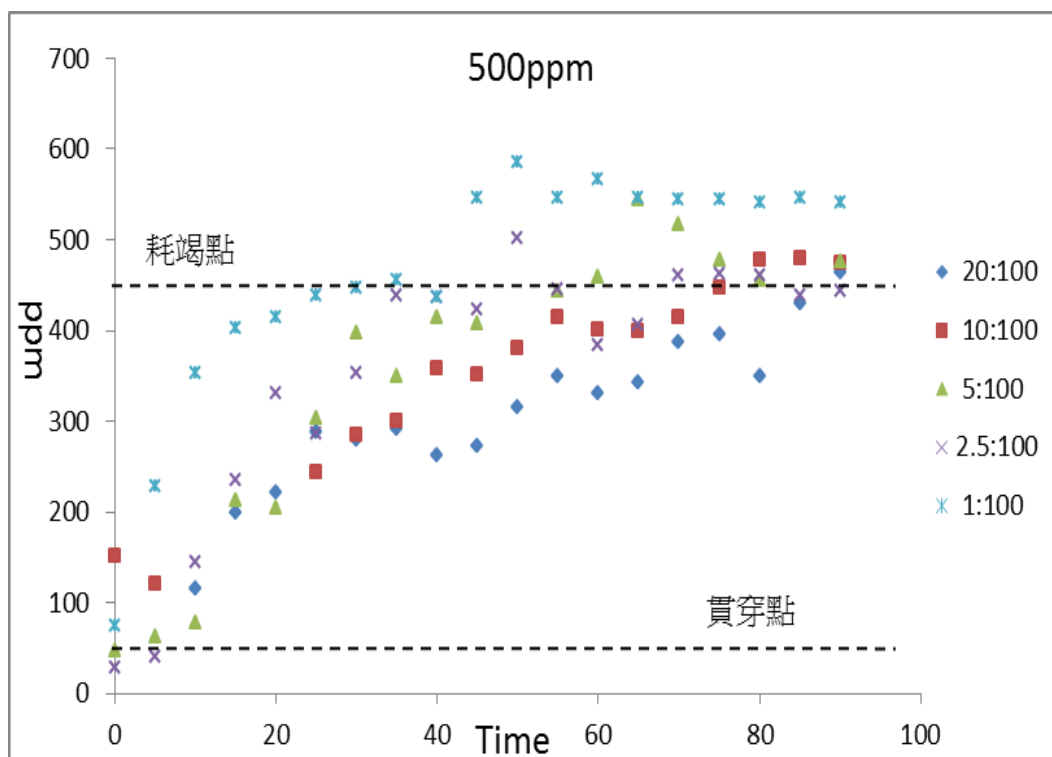


圖7 不同比例吸附劑在Cu(II)500ppm(貫穿、耗竭曲線)

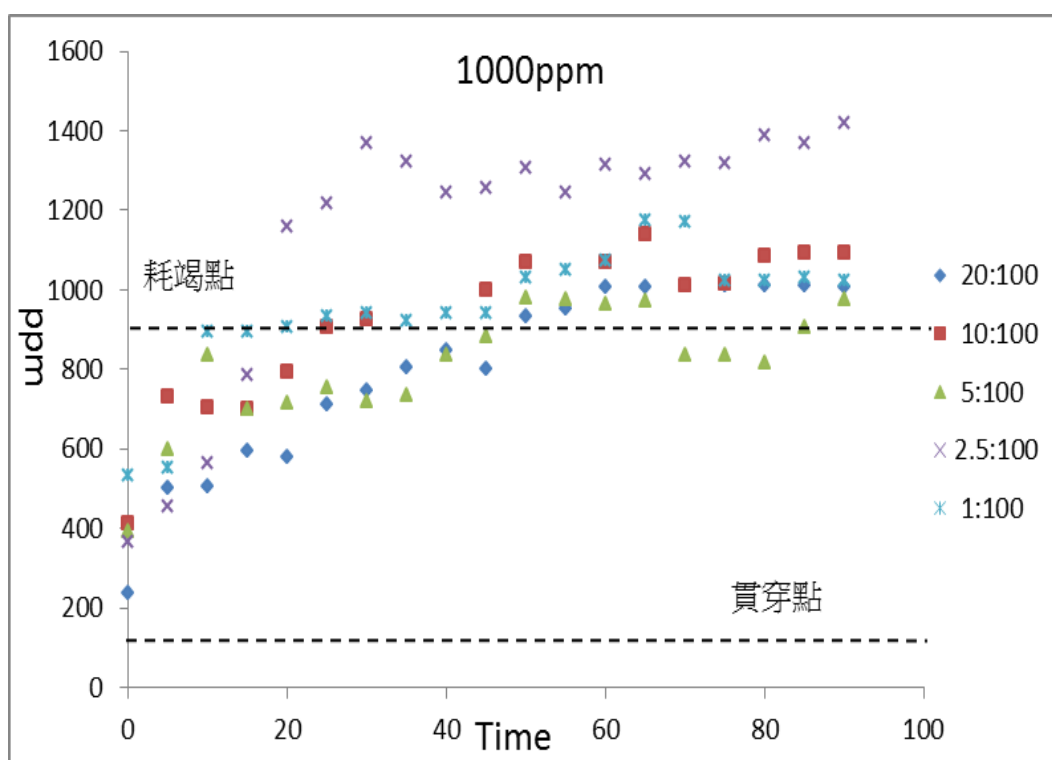


圖8 不同比例吸附劑在Cu(II)1000ppm(貫穿、耗竭曲線)

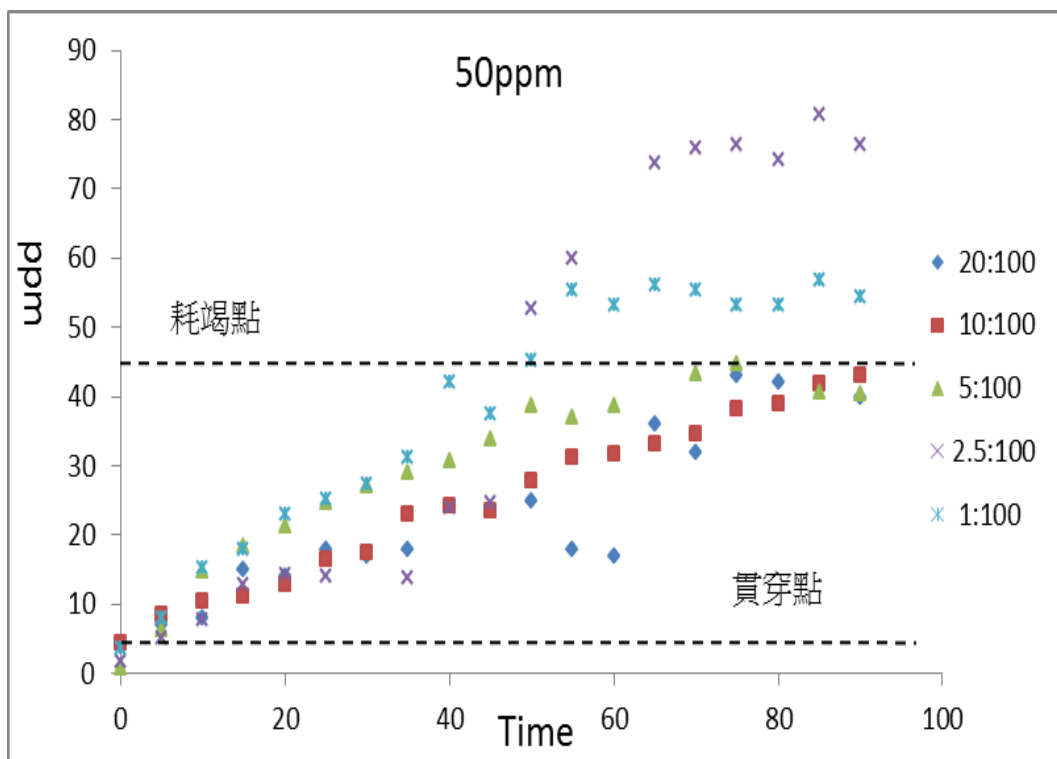


圖9 不同比例吸附劑在Ni(II)50ppm(貫穿、耗竭曲線)

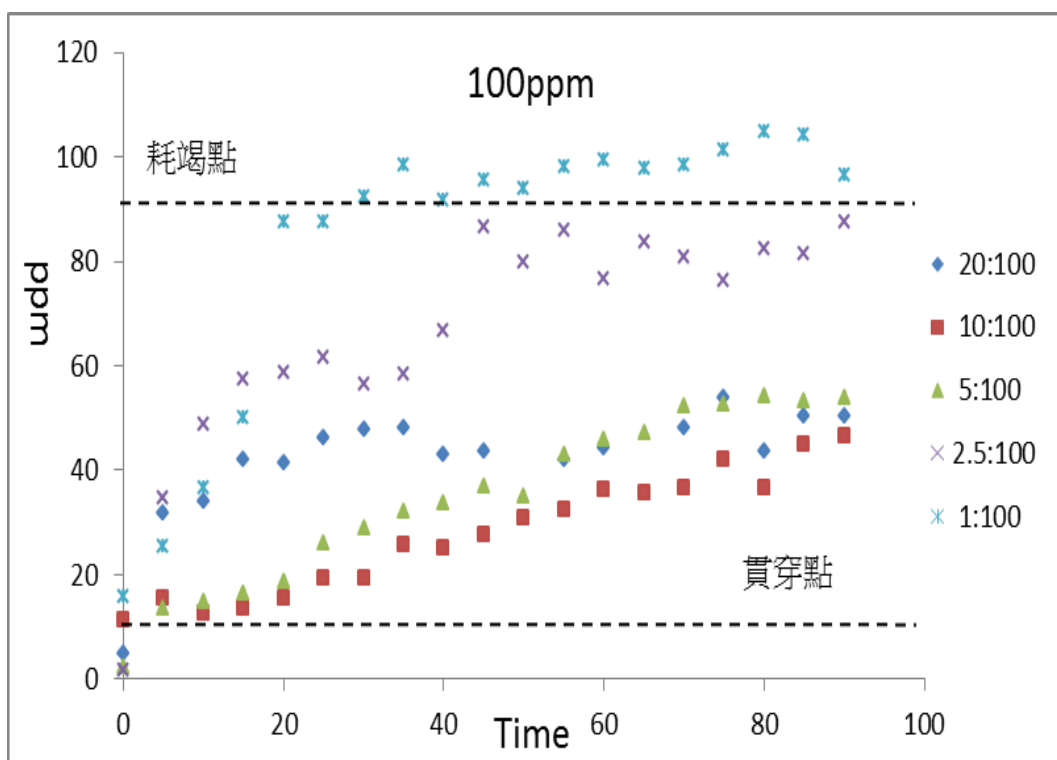


圖10 不同比例吸附劑在Ni(II)100ppm(貫穿、耗竭曲線)

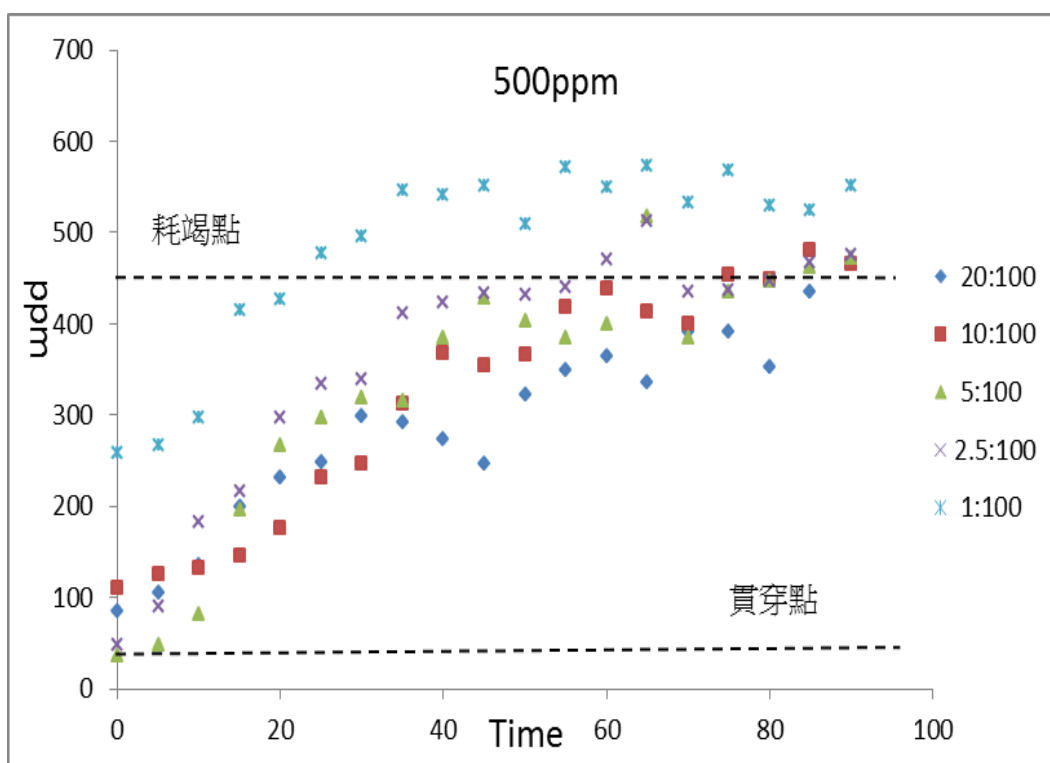


圖11 不同比例吸附劑在Ni(II)500ppm(貫穿、耗竭曲線)

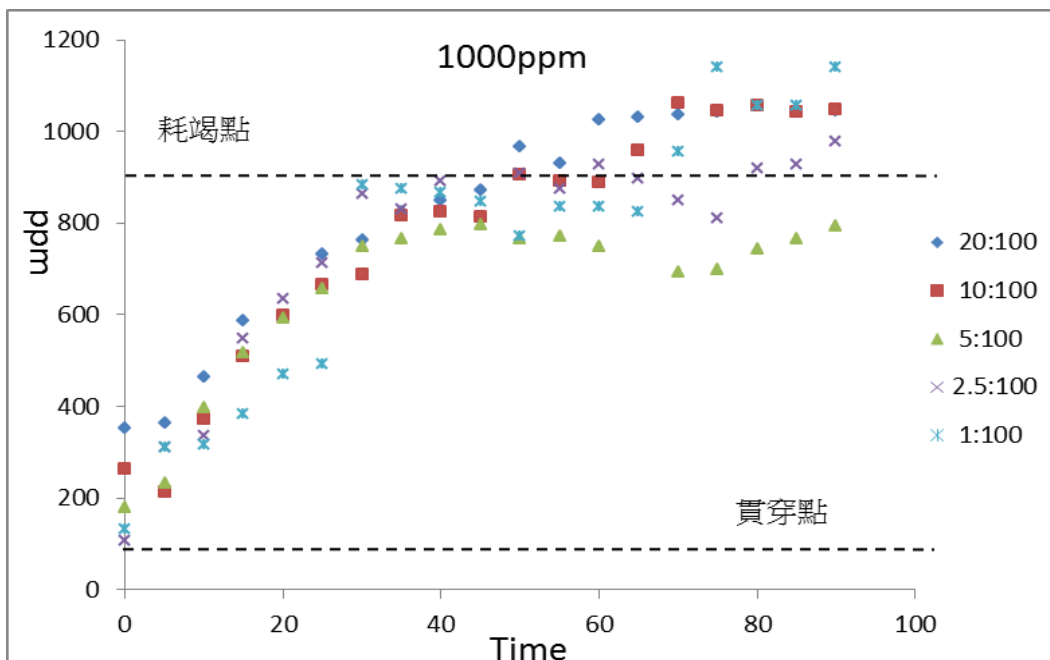


圖12 不同比例吸附劑在Ni(II)1000ppm(貫穿、耗竭曲線)

4. 結論

本實驗成功將，不同比例之幾丁聚醣固化於膨潤土，經過 ICP-OES 檢分析後，證實具有吸附效果，且使用 BET 測定出，幾丁聚醣、膨潤土、本實驗吸附劑(1:20)、的比表面積分析，為 $0.0368 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $43.7578 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $8.2874 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而平均孔洞直徑為 1111.45nm 、 24.2324nm 、 85.14159 nm ，結果顯示，雖然比表面積的比較是膨潤土 $>$ 本實驗吸附劑(1:20) $>$ 幾丁聚醣，但在平均孔洞直徑中可以看出，本實驗置備之吸附劑之平均孔徑明顯可看出大於幾丁聚醣和膨潤土本身很多，表示實驗所製作吸附劑，為較佳的吸附材，也較能符合市場成本上的需求，經過管柱試驗後，經過 ICP-OES 分析後，我們以貫穿點和耗竭點作為，實驗依據，得到結論為，貫穿點時間約平均為(5min)，並沒有太大的差異性，而在耗竭點時，就可看出不同比例吸附劑，在不同濃度中的顯示，結果為廢液濃度越高時，到達耗竭點時間越短，則吸附有效時間越短，廢液濃度越低時，到達耗竭時間越長，則吸附有效時間越長，也可得知，在耗竭點時 Cu_{2+} 、 Ni_{2+} 之吸附能力，結果為 $\text{Cu}_{2+} > \text{Ni}_{2+}$ 。

5. 檢討：

學生在進行本實驗時，以極長的時間進行膨潤土—幾丁聚醣之製備，由於不熟悉吸附劑的置備方法，嘗試了不少方法與文獻置備方式，最後製作出品質較固定之不同比例吸附劑，因極長時間都使用在置備吸附劑置備，故無法預期完成薄膜反應牆生物試驗，覺得很可惜，但綜觀此次學生參與大專學生參與專題研究計畫的訓練，仍覺得

收穫很多，特別是嘗試著錯誤中學習如何改進，且在與指導教授討論及檢討中，慢慢累積在實驗室中進行實驗及分析的技巧，這些亦是無法從課本中得到之收穫！

誌謝

本研究感謝行政院科技部提供研究經費：大專學生參與專題研究計畫(NSC 103-2815-C-041 -003 -E)。

參考文獻

1. 中國醫藥大學附設醫院，鎳與鎳毒性，中國醫訊，2014.01.03。
2. 綠牡蠣事件。
http://web2.ctsh.hcc.edu.tw/stu97/s9711434/public_html/h08.html
3. 中華民國環保生物可分解材料協會網站。
http://www.ebpa.org.tw/news_detail.php?new_no=407&new_cntt=&top_no=1&top2_no=1
4. 凱得生物科技公司網站。<http://www.kaeder.com.tw/index.html>
5. Kang, D. W., Choi, H. R., Kweon, D.K. Stability Constants of Amidoximated Chitosan-g-poly(acrylonitrile) Copolymer for Heavy Metal Ions. Journal of Applied Polymer Science, 73 (1999) 469-476.
6. Zhao F., et. al. Preparation of porous chitosan gel beads for copper (II) ion adsorption. Journal of Hazardous Materials 147 (2007) 67-73.
7. Oyrton, A.C., Monteiro Jr., Claudio, A. Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions. Journal of Colloid and Interface Science, 212 (1999) 212-219.
8. Wan, M.-W., Petrisor, I.G., Lai, H.-T., Kim, D., and Yen, T.F. Copper Adsorption through Chitosan Immobilized on Sand to Demonstrate the Fea-

sibility for In-Situ Field Decontamination Studies. *Carbohydrates Polymers*, 55(3) (2004) 249-254.

9. Wan, M.W., Kan, C.C., Rogel, B.D., and Dalida, M.P., Adsorption of Copper (II) and Lead (II) ions from Aqueous Solution on Chitosan-Coated Sand, *Carbohydrate Polymers*, 80 (2010) : 891-899. 10. Hsien, K.J., Futralan,

C.M., Tsai, W.C., Kan, C.C., Kung, C.S., Wan, M.W., Adsorption Characteristics of Copper(II) onto Non-Cross-linked and Cross-linked Chitosan Immobilized on Sand, *Desalination and Water Treatment*, 51 (2013) : 5574-5582.

11. Futralan, C., Kan, C.C., Dalida, M.P., Hsien, K.L., Pascua, C., Wan, M.W., Comparative and Competitive Adsorption of Copper, Lead, and Nickel Using Chitosan Immobilized on Bentonite, *Carbohydrate Polymers*, 83 (2011) : 528-536.

12. Futralan, C., Kan, C.C., Dalida, M.P., Pascua, C., Wan, M.W., Fixed-bed Column Studies on the Removal of Copper Using Chitosan Immobilized on Bentonite, *Carbohydrate Polymers*, 83(2011) : 697-704.

13. Dalida, M.P., Marianoa, A.F.V., Futralan, C., Kan, C.C., Tsai, W.C., Wan, M.W., Adsorptive Removal of Cu(II) from Aqueous Solution using Non-Crosslinked and Crosslinked Chitosan-Coated Bentonite Beads, *Desalination*, 275 (2011) : 154-159.

14. Grisdanurak, N., Akewaranugulsiri, S., Futralan, C., Tsai, W.C., Kan, C.C., Hsu, C.W., Wan, M.W., The Study of Copper Adsorption from Aqueous Solution using Crosslinked Chitosan Immobilized on Bentonite, *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S2) (2012) : E132–E142.

15. 楊榮宏，2012，利用幾丁聚醣改質濾材於管柱中吸附與回收銅金屬之研究，碩士論文，嘉南藥理科技大學，環境工程與科學系(所)。