

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

利用生物吸附劑幾丁聚醣移除及回收水溶液中之銅、鎘、鋅 及鎳離子：吸附行為與操作參數之影響

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2313-B-242-007-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：輔英科技大學環境工程與科學系

計畫主持人：林國雄

共同主持人：鍾竺均

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 11 月 2 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

利用生物吸附劑幾丁聚醣移除及回收水溶液中之銅、鎘、鋅及鎳離子：

吸附行為與操作參數之影響

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 92-2313 -B-242-007-

執行期間：92年8月01日至93年07月31日

計畫主持人：林國雄

共同主持人：鍾竺均

計畫參與人員：傅紹通、周世豐、黃議德、呂俊宏

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：輔英科技大學環境工程與科學系

中華民國 93 年 10 月 31 日

中文摘要

本研究以生幾丁聚醣、交聯幾丁聚醣及交聯膠體顆粒進行水溶液中重金屬的吸附動力學與平衡吸附行為之探討。在動力吸附實驗方面，不論高或低初金屬離子濃度情形下，二階動力模式皆適於描述幾丁聚醣吸附劑對金屬離子的吸附。生幾丁聚醣最終吸附量在高初濃度時約為交聯幾丁聚醣之四倍，低初濃度時約為 2-3 倍。模式計算之初吸附速率(V_0 , $\text{mmol.g}^{-1}\text{min}^{-1}$)與初濃度及吸附劑有關。在各 pH 值下，恆溫吸附結果顯示 Freundlich 及 Langmuir 方程式皆能描述吸附行為，pH 值愈高其吸附愈佳，在 pH=5 時，生幾丁聚醣對 Cu^{2+} 吸附可達 1.52mmol.g^{-1} 。吸附劑吸附金屬離子能力順序為生幾丁聚醣 > 交聯幾丁聚醣 > 交聯膠體顆粒。金屬離子在不同吸附劑之吸附量順序約為 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。

關鍵詞：幾丁聚醣、交聯

英文摘要

The purpose of this study was to compare the adsorption effect of chitosan flakes, cross-linked chitosan and cross-linked chitosan beads. With these adsorbents, the equilibrium and kinetic of adsorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} in an aqueous solutions were explored. Pseudo-second-order equation was suitable to describe adsorption kinetics of the metal ions for the three adsorbents at higher and lower initial concentrations. The adsorption capacities of chitosan flakes were 4 and 2-3 times of which by cross-linked chitosan at higher and lower initial concentrations, respectively. The initial adsorption rate (V_0 , $\text{mmol.g}^{-1}\text{min}^{-1}$) calculated from pseudo-second-order was related to initial concentrations and types of adsorbents. From the adsorption isotherm, the experimental data fitted well with Freundlich and Langmuir equations at any pH. The larger pH caused to the higher adsorption capacity in a period of 24 hr. At pH=5, the adsorption capacity of Cu^{2+} was reached to 1.52 mmol.g^{-1} for chitosan flakes. Of these adsorbents, the metal ions affinity were obtained in the order chitosan flakes > cross-linked chitosan > cross-linked chitosan beads. On the other hand, the studied adsorbents adsorbed the metal ions in the order $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Keywords: chitosan, cross-linked

一、前言

台灣地區近年來工業發展迅速，重金屬的污染已成為我們最關切的問題之一。由於重金屬廢水的排放會經由排水系統而流入天然水域中，可能造成水生環境 (Aquatic environment) 及土壤環境的污染 (Pollution)，甚至經由土層淋洗 (Leaching) 向下移動，而污染地下水或飲用水。重金屬污染的處理不同於一般的有機物污染，無法藉由生物或化學氧化法將其降解為無害物質；相反地，只能以回收或使成穩定之固體去除之。如同有機污染物，重金屬污染若以微量存在時，去除起來相當的困難。傳統電鍍廢水的處理藉由中和沉澱法去除重金屬，氰化物則以鹼氣法分解。重金屬因受金屬氫氧化物溶解沉澱平衡的限制，無法達到放流水的標準，並且，沉澱效率易受螯合劑的存在而影響。另外，受重金屬污染土壤整治復育時，經常採用酸洗法或淋洗法，此法基本原理是以酸性水溶液或是加入介面活性劑的水沖洗受污染的土壤，而將附著於土壤結構的污染物洗出。沖出的水因含有污染物質，故仍需由位於地下水層

底部或位於下游處的收集系統匯集，再抽至地表予以處理。對於上述受污染之表面水及地下水，若考慮其處理成本及處理效率，吸附法被認為是現階段最能有效處理重金屬的方法之一。因此，發展一個新而有效的吸附劑，以處理這些污染物是刻不容緩的事情。

目前常見的重金屬吸附劑有活性碳、活性鋁、離子交換樹脂及生物吸附劑 (Biosorbent)。此外，對於無機物的吸附，活性碳必需再添加錯合劑 (Complexing agent) 始能改善其處理效果；活性鋁在低 pH 值下，鋁會溶出而污染放流水；離子交換樹脂是目前處理重金屬中最有效的吸附劑，但是其高單價的缺點往往使其回收價值降低。近年來許多的低價值吸附性材質，從微生物質體到工業、農業、漁業廢棄物所衍生之副產物皆可應用。一般來說，某些吸附劑之所以稱為低價值，其應具備某些條件，如製程簡單、在自然界中存量豐富、或者其為某工業之副產品或廢棄物，基於上述觀點，幾丁聚醣(Chitosan)相當符合經濟實惠的需求。最近的研究顯示，在甲殼類(Crustacean)漁獲生產加工過程產生之外殼(Shell)，對某範圍內之重金屬(Heavy metal)離子具有表面結合之特殊性質。甲殼類外殼所具有的金屬離子結合能力應歸功於幾丁質(Chitin)與幾丁質去乙醯基衍生之幾丁聚醣(Chitosan) 的存在。幾丁質為一均質聚合物，它包含 β -(1-4)-linked *N*-acetyl-D-glucosamine 殘基，幾丁聚醣為一種天然的陽離子型高分子聚合物，可由幾丁質以強鹼溶液去乙醯化 (Deacetylation) 製備而成，其具有較穩定的物理化學性質，因而增加了其重金屬處理的優越性。

二、研究目的

雖然幾丁聚醣吸附重金屬已有許多研究被報告，但對於實際重金屬污染廢水處理仍未成熟。這些關於重金屬吸附容量的研究大多以生幾丁聚醣、幾丁質以及將特殊官能基接於幾丁聚醣為之。官能基接合 (Grafting) 而增進吸附效能可分為兩種機制：其一為增加新的吸附位置，其次為促進吸附劑材料之擴散，在生幾丁聚醣中，金屬離子的擴散由於低孔隙率與高結晶性質而大大地降低，所以應考慮研發其他幾丁聚醣材質，以促進溶質易於進入顆粒中心而增進吸附容量。幾丁聚醣容易溶於有機酸或礦酸中，這一點對於工業廢水處理相當不利，因此化學修飾過程應該使用來強化幾丁聚醣材質的化學與機械性質。本研究挑選目前列於國內重金屬污染管制重點的鎘、銅、鋅、鎳為對象，以幾丁聚醣進行水溶液中重金屬移除效率之探討。以批次 (Batch) 方法探討不同幾丁聚醣材質對個別重金屬離子的吸附動力學 (Sorption kinetics) 與恆溫吸附 (Sorption isotherms)，由吸附恆溫方程式計算最大吸附量，比較不同重金屬離子的吸附程度及移除效率，評估不同幾丁聚醣材質及 pH 對金屬離子吸附的影響，期能提供充份的重金屬固/液分佈的數據，有助於處理重金屬水溶液實際操作系統設計所需資訊。

三、文獻探討

幾丁聚醣與金屬的吸附行為在國外國內皆有多位學者進行相關之研究。Jansson-Charrier 等人研究 Vanadium(IV) 在幾丁聚醣的吸附動力學與平衡，以 pH、金屬初濃度、幾丁聚醣顆粒大小及攪拌速率為調變參數，結果發現攪拌速率對整體吸附效能沒有影響，但是其他三個參數對 Vanadium(IV) 吸附動力學與平衡有很大的影響。幾丁聚醣吸附作用只發生在表面，擴散作用包括外部擴散 (External diffusion) 與顆粒內 (Intraparticle) 擴散，但是擴散作用侷限於顆粒表面的薄層，若顆粒愈大則達吸附平衡的時間就愈長^[1]。若是將幾丁聚醣經由某種方式的修飾，將可以降低擴散的障礙而增加有效的吸附位置，並提高其吸附金屬之容量，而適當

調整溶液 pH 將可提升幾丁聚醣對重金屬的吸附容量^[1-6]。Inoue 等人發現銅離子 (II) 在幾丁聚醣之吸附分佈比值 (固態濃度/液態濃度) 在 pH 4-5 時迅速提昇^[3]。Guzmán 等人以幾丁聚醣研究其移除鈎之效率，發現在適當的條件下 (pH=3) 吸附容量可以到達 400-450mgV/g，在酸性溶液中，幾丁聚醣的 -NH₂ 可以被質子化為 -NH₃⁺，鈎酸根陰離子會和相對離子 (Counterions) 交換而吸附於 -NH₃⁺ 位置^[7]。Peniche 等學者指出，以幾丁聚醣吸附汞金屬所得的吸附等溫線，非常符合蘭牟爾方程式 (Langmuir equation)。然而，在高濃度受質的情況下，多層吸附的型態可能會發生，伴隨著吸附量再次增加^[8]。Dzul Erosa 等人研究幾丁聚醣對鎘的吸附動力學與平衡，鎘的吸附容量可以超過 150mg/g，吸附動力學與平衡深受溫度 (10-40°C) 或攪拌速率 (60-340rpm) 影響。吸附容量隨顆粒愈大而降低，雖然顆粒愈小可縮短到達平衡的時間，但是也會降低外部及內部擴散係數達一個級數，外部質量傳輸係數在不同條件下其範圍為 0.8×10⁻⁵m/s 到 5.6×10⁻⁵m/s 不等，對幾丁聚醣碎片而言，其內部擴散係數在 0.1×10⁻¹²m²/s 到 7.7×10⁻¹²m²/s 之間，但對膠體顆粒而言，其內部擴散係數會增加到 5×10⁻¹²m²/s 和 1×10⁻¹⁰m²/s 之間，戊二醛交聯會減少螯合位置的有效性而導致鎘吸附量嚴重的降低^[9]。Evans 等人以螃蟹殼經處理後得幾丁聚醣，三種幾丁聚醣顆粒平均直徑分別為 0.65、1.43、3.38mm，平均孔隙直徑範圍為 300~540Å，而比表面積大約 30m²/g。批次實驗發現平衡吸附類似 Freundlich 關係，而且與顆粒大小無關，這說明吸附發生在孔隙中而非表面^[10]。Wan Ngah 等人研究幾丁聚醣與交聯幾丁聚醣的膠體顆粒對銅離子的吸附，幾丁聚醣膠體顆粒交聯形式有 glutaraldehyde (GLA)、epichlorohydrin (ECH)、ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE) 等三種，這些交聯膠體顆粒皆不溶於酸性或鹼性水溶液中。銅離子的吸附最佳條件均為 pH =6 時，恆溫吸附顯示銅離子能有效地被不同形式幾丁聚醣移除，恆溫吸附數據也可以 Langmuir 模式充分說明。銅離子的吸收量分別為 80.71mg/g (Chitosan bead)、59.67mg/g (Chitosan-GLA bead)、62.47mg/g (Chitosan-ECH bead)、45.94mg/g (Chitosan-EGDE bead)^[11]。

四、、研究方法

(一) 吸附劑製備

為比較不同幾丁聚醣吸附劑之吸附能力、經濟效益、機械強度抗性及再生性，我們選擇下列幾種幾丁聚醣吸附劑來進行實驗。本研究之生幾丁聚醣(60 mesh)之去乙醯化程度 90%，並以滴定方法測得 pKa=6.3。其他幾丁聚醣材質製備如下：

1. 1mL 戊二醛 (50% in water) 和 1g 幾丁聚醣加入 20mL 的去離子水或超純水中反應 78 小時者為戊二醛交聯。
2. 先將 2g 幾丁聚醣溶於 5% (v/v) 醋酸，再以注射針頭逐滴滴入 0.5M NaOH 中便獲得膠體顆粒。此顆粒風乾後浸入 0.05M 戊二醛溶液中 24 小時，去離子水清洗風乾後得戊二醛交聯膠體顆粒。

(二) 吸附動力實驗

銅，鎘，鋅，鎳(以 1000mg/L 標準溶液)濃度分別為 2×10⁻⁴M 及 1×10⁻³M，三角燒瓶中之重金屬溶液其體積 100mL，pH 控制在約 5.0 左右 (以 HCl、NaOH 調整)。加入吸附劑 0.1g，在 25°C 下，120rpm 恆溫振盪，適當時間取樣直到四小時為止，取樣後以 0.45μm 醋酸鹽纖維濾紙過濾後，以原子吸收光譜儀(A.A)測定水溶液中之重金屬濃度。吸附量計算以質量平衡為準，溶液中重金屬減少之量計為吸附之量。

(三) 恆溫吸附實驗

重金屬濃度分別約 5-6 種高低不同濃度溶液，每種重金屬恆溫吸附實驗其 pH 值調整至 2、3、4、5，以觀察 pH 對吸附之影響。不同重金屬濃度溶液體積 100mL 加入吸附劑 0.1g，在 25°C 下，120rpm 恆溫振盪，24 小時後採樣測定 pH 值（觀察氫離子濃度變化），並測定水溶液中重金屬濃度。

(四) 吸附模式

動力吸附實驗數據以二階動力模式(Pseudo-second-order equation)描述，恆溫吸附實驗數據以 Freundlich 及 Langmuir 方程式描述。

五、結果與討論

(一) 在動力吸附實驗方面

圖一及圖二說明不論高或低初金屬離子濃度下，二階動力模式皆適於描述幾丁聚醣吸附劑對金屬離子的吸附，其 r^2 皆高於 0.980。生幾丁聚醣最終吸附量在高初濃度時約為交聯幾丁聚醣之四倍，低初濃度時約為 2-3 倍。模式計算之初吸附速率($V_0, \text{mmol.g}^{-1}\text{min}^{-1}$)與初濃度及吸附劑有關。整體言之， Cu^{2+} 具有最高之吸附。

(二) 恆溫吸附實驗方面

在各 pH 值下，恆溫吸附結果顯示 Freundlich 及 Langmuir 方程式皆能描述吸附行為（圖三至圖五），但高 pH 值時 Freundlich 模式比較適合，這也說明氫離子競爭作用不僅影響金屬離子吸附量也影響其吸附行為。Langmuir 方程式計算之最大吸附量(q_m)列於表一，其結果說明 pH 值愈高其吸附愈佳，在 pH=5 時，生幾丁聚醣對 Cu^{2+} 吸附可達 1.52mmol.g^{-1} 。吸附劑吸附金屬離子能力順序為生幾丁聚醣 > 交聯幾丁聚醣 > 交聯膠體顆粒。金屬離子在不同吸附劑之吸附量順序約為 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。

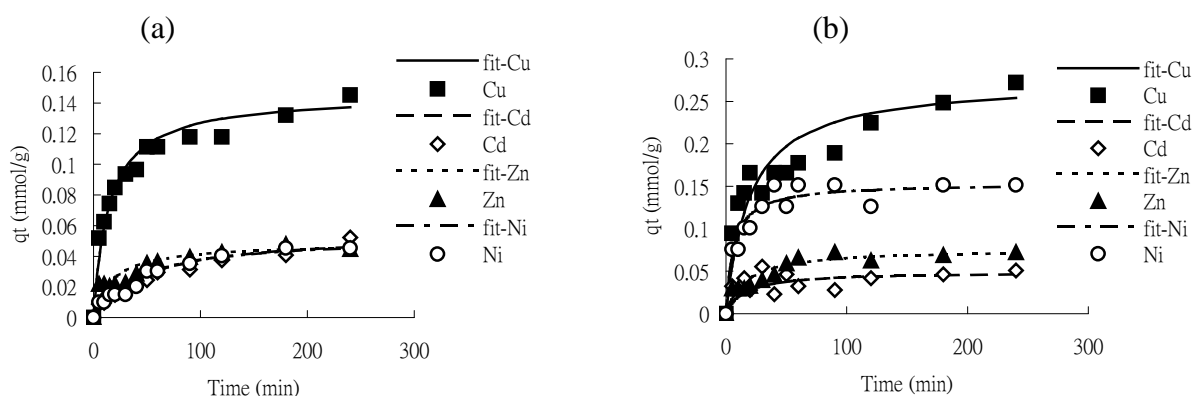
綜合以上結果，雖然經化學修飾之交聯膠體顆粒具有不易崩解之優點，但也有部分吸附作用官能基遭遮蔽，故其吸附效率較生幾丁聚醣低，而且需要更長時間以達吸附平衡，故實際操作處理重金屬水溶液時應加以注意其他條件之控制（水力停留時間、進料速率、酸鹼值等）。

六、參考文獻

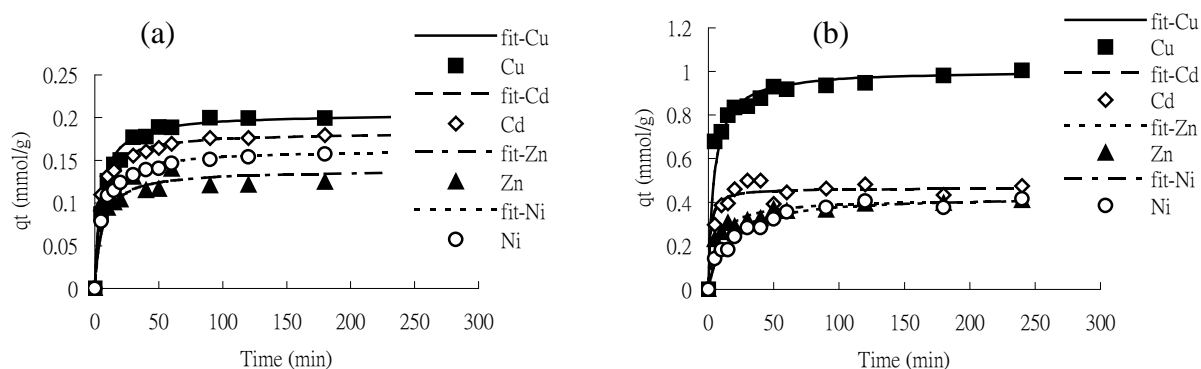
- [1] Jansson-Charrier, M., Guibal, E., Roussy, J., Delanghe, B., and Le Cloirec, P., (1996). Vanadium(IV) sorption by chitosan: Kinetics and equilibrium. *Wat. Res.*, Vol. 30, No. 2, p. 465-475.
- [2] Guibal, E., Saucedo, I., Roussy, J., and Le Cloirec, P., (1994). Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers: Discussion of adsorption isotherms and pH effect. *React. Polym.*, 23, p. 147-156.
- [3] Inoue, K., Baby, Y., and Yoshizuka, K., (1993). Adsorption of metals on chitosan and crosslinked copper-complexed chitosan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, p. 2915-2921.
- [4] Jha, I. N., Iyengar, L., and Rao, A. V. S. P., (1988). Removal of cadmium using chitosan. *J. Environ. Eng. ASCE*, 114, P. 962-974.
- [5] Saucedo, I., Guibal, E., Roulph, C., and Le Cloirec, P., (1992). Sorption of uranyl ions by a modified chitosan: Kinetics and equilibrium studies. *Environ. Technol.*, 13, p. 1101-1115.
- [6] Saucedo, I., Guibal, E., Roussy, J., Roulph, C., and Le Cloirec, P., (1993). Uranium sorption by a

glutamate glucan: A modified chitosan. Part 1. Equilibrium studies. *Water SA*, 19, P. 113-118.

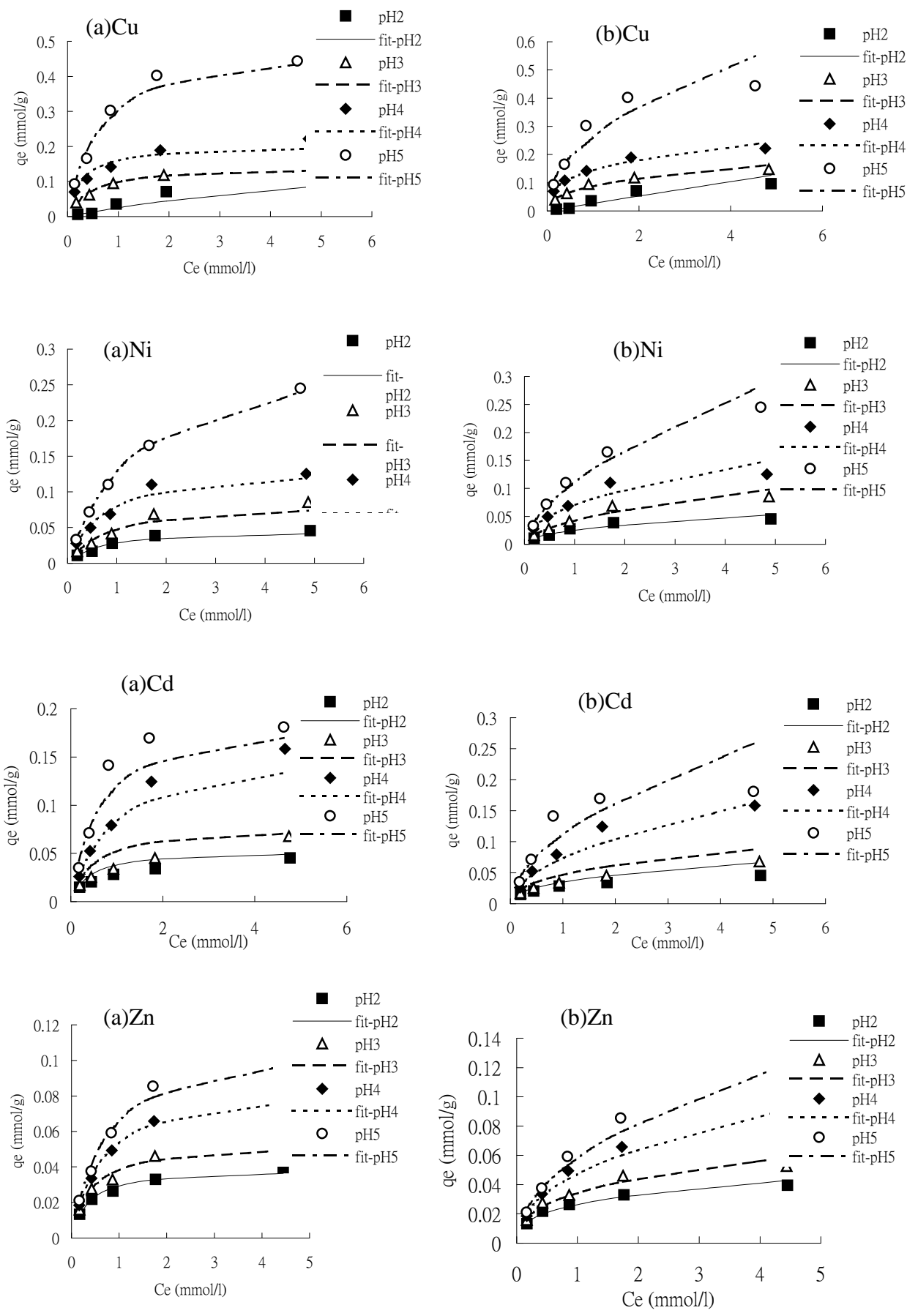
- [7] Guzmán, J., Saucedo, R., Navarro, R., Revilla, J., and Guibal, E., (2002). Vanadium interactions with chitosan: Influence of polymer protonation and metal speciation. *Langmuir*, 18, p. 1567-1573.
- [8] Peniche-Covas, C., and Alvarez, L. W., (1992). *Journal of applied polymer science*, Vol. 46, p. 1147.
- [9] Dzul Erosa, M. S., Saucedo Medina, T. I., Navarro Mendoza, R., Avila Rodriguez, M., and Guibal, E., (2001). Cadmium sorption on chitosan sorbents: Kinetic and equilibrium studies. *Hydrometallurgy*, 61, p. 157-167.
- [10] Evans, J. R., Davids, W. G, MacRae, J. D., and Amirbahman, A., (2002). Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. *Water Research*, 36, p. 3219-3226.
- [11] Wan Ngah, W. S., Endud, C. S., and Mayanar, R., (2002). Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive & Functional Polymers*, 50, p. 181-190.



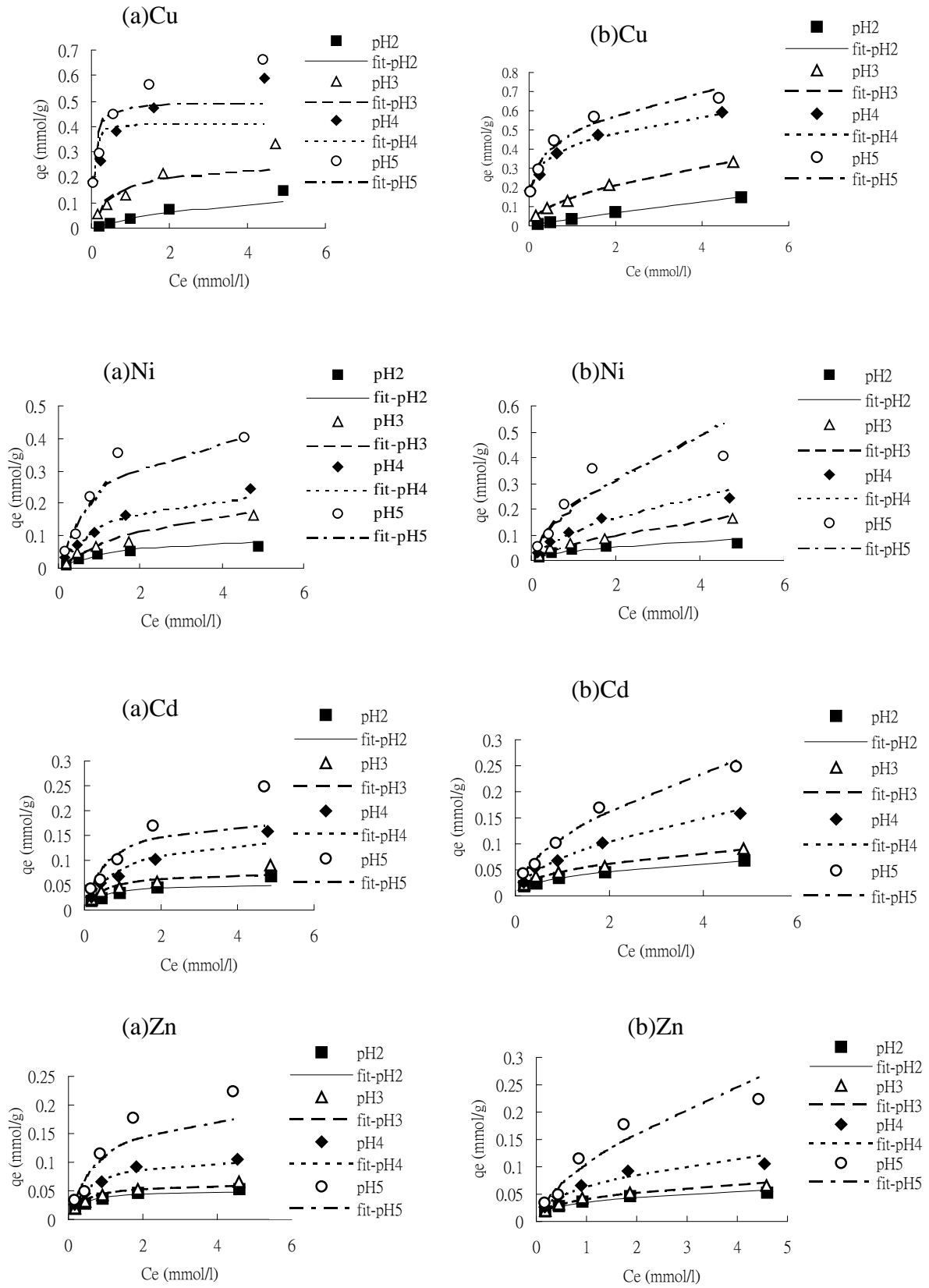
圖一、交聯幾丁聚醣在(a)低濃度； $2 \times 10^{-4} M$ 及(b)高濃度； $1 \times 10^{-3} M$ 金屬離子之吸附動力



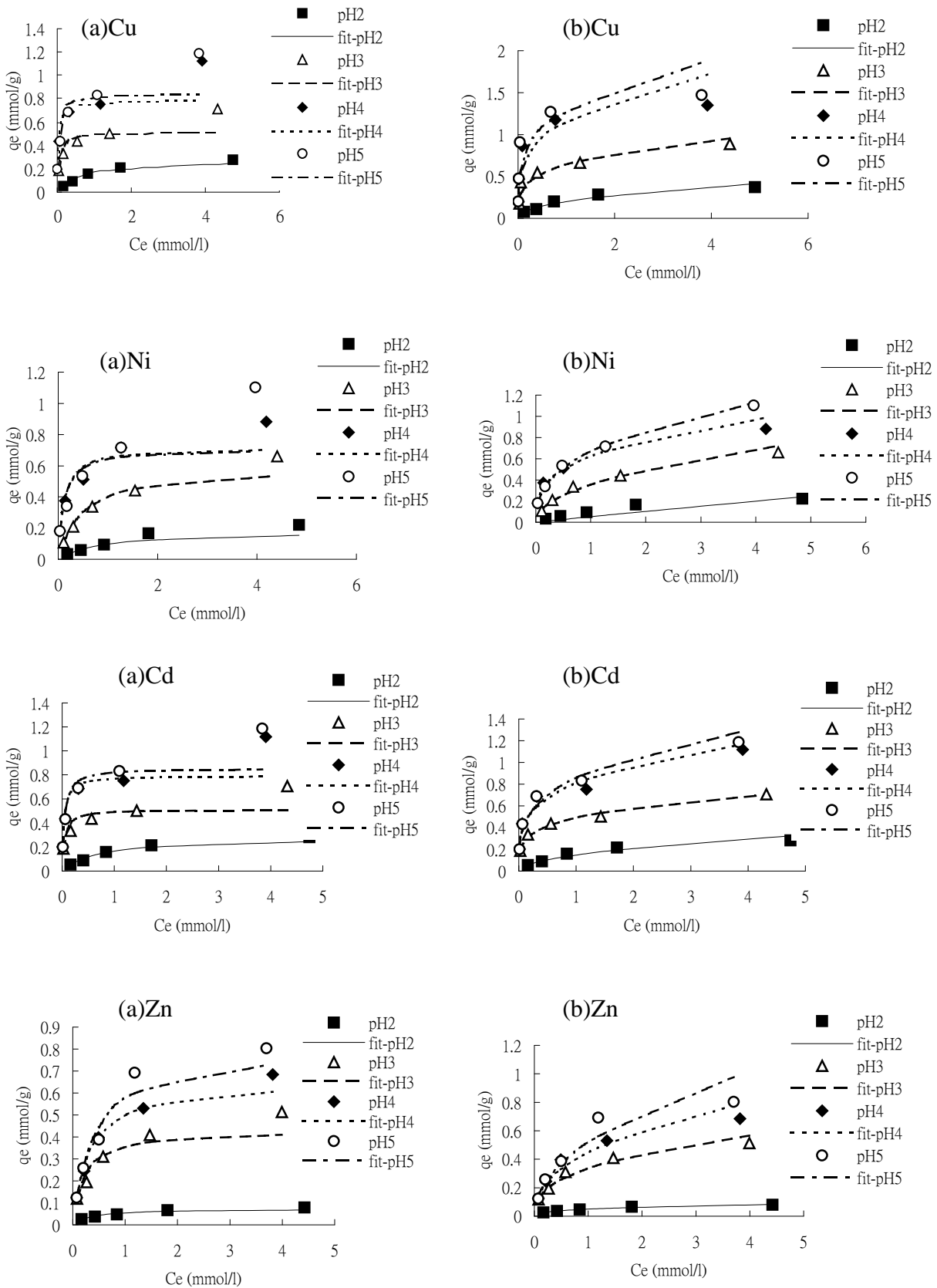
圖二、生幾丁聚醣在(a)低濃度； $2 \times 10^{-4} M$ 及(b)高濃度； $1 \times 10^{-3} M$ 金屬離子之吸附動力



圖三、交聯膠體顆粒恆溫吸附擬合；(a) Langmuir (b) Freundlich



圖四、交聯幾丁聚醣恆溫吸附擬合；(a) Langmuir (b) Freundlich



圖五、生幾丁聚醣恆溫吸附擬合；(a) Langmuir (b) Freundlich

表一、在 pH2-pH5 下，Langmuir 方程式計算之最大吸附量(q_m)

吸附劑	q_m (mmol.g ⁻¹)			
	Cu	Ni	Cd	Zn
生幾丁聚醣	0.303-1.522	0.220-1.011	0.281-0.856	0.072-0.807
交聯幾丁聚醣	0.195-0.500	0.111-0.512	0.053-0.193	0.052-0.210
交聯膠體顆粒	0.236-0.482	0.047-0.316	0.041-0.303	0.039-0.112

七、計畫成果自評

本研究內容與原計畫相符，並已達成預期目標。研究成果經深入解析後將可建立批次吸附數據資料與模式描述說明，為日後吸附床處理重金屬污染奠立良好基礎。

可供推廣之研發成果資料表

 可申請專利

 可技術移轉

日期：93年10月31日

國科會補助計畫	計畫名稱：利用生物吸附劑幾丁聚醣移除及回收水溶液中之銅、鎘、鋅及鎳離子：吸附行為與操作參數之影響 計畫主持人： 林國雄/鍾竺均 計畫編號：NSC 92-2313-B-242-007-學門領域：農化
技術/創作名稱	
發明人/創作人	
技術說明	<p style="text-align: center;">中文：</p> <p>在動力吸附實驗方面，不論高或低初金屬離子濃度情形下，二階動力模式皆適於描述幾丁聚醣吸附劑對金屬離子的吸附。生幾丁聚醣最終吸附量在高初濃度時約為交聯幾丁聚醣之四倍，低初濃度時約為 2-3 倍。恆溫吸附結果顯示 pH 值愈高其吸附愈佳，在 pH=5 時，生幾丁聚醣對 Cu^{2+} 吸附可達 1.52mmol.g^{-1}。吸附劑吸附金屬離子能力順序為生幾丁聚醣 > 交聯幾丁聚醣 > 交聯膠體顆粒。金屬離子在不同吸附劑之吸附量順序約為 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$。</p> <p style="text-align: center;">英文：</p> <p>Pseudo-second-order equation was suitable to describe adsorption kinetics of the metal ions for the three adsorbents at higher and lower initial concentrations. The adsorption capacities of chitosan flakes were 4 and 2-3 times of which by cross-linked chitosan at higher and lower initial concentrations, respectively. From the adsorption isotherm, the larger pH caused to the higher adsorption capacity. At pH=5, the adsorption capacity of Cu^{2+} was reached to 1.52mmol.g^{-1} for chitosan flakes. Of these adsorbents, the metal ions affinity were obtained in the order chitosan flakes > cross-linked chitosan > cross-linked chitosan beads. On the other hand, the studied adsorbents adsorbed the metal ions in the order $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.</p>
可利用之產業及可開發之產品	以化學修飾與形成交體顆粒過程來強化幾丁聚醣材質的化學與機械性質，研製之吸附劑可針對重金屬廢水進行處理。
技術特點	可藉研發之生物性吸附劑，降低重金屬廢水處理之二次污染及低濃度無效之問題。
推廣及運用的價值	經評估不同幾丁聚醣材質及 pH 對金屬離子吸附的影響，將能提供充份的重金屬固/液分佈的數據，有助於處理重金屬水溶液實際操作系統設計所需資訊。