

# 利用酒廠污泥吸附水中鎳之研究

黃淑珊<sup>1</sup> 楊閔智<sup>1</sup> 許凱博<sup>1</sup> 鄭志偉<sup>1</sup> 蔡哲維<sup>1</sup> 劉鎮宗<sup>2</sup>

1. 國立宜蘭大學環境工程系學生
2. 國立宜蘭大學環境工程系副教授

## 摘 要

酒廠污泥 (Wine Processing Waste Sludge) 能有效吸附若干水中重金屬 (例如鎳、鉛), 但其吸附機制尚不清楚。本研究主要是探索酒廠污泥吸附鎳的機制, 並以傳統的化學分析、紅外線 (IR)、掃描電子顯微鏡 (SEM)、魔角核磁共振 ( $^{13}\text{C}$  NMR) 以及能量分散光譜儀研究酒廠污泥的特性。結果顯示, 酒廠污泥有機碳含量為 40.5%、氮 23.4% 和陽離子交換容量  $1218 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ 。由掃描電子顯微鏡顯示酒廠污泥具有崎嶇皺褶的表面構造, 從 IR 的分析顯示  $\text{R-NH}_2$  和  $\text{R-COOH}$  是酒廠污泥的主要官能基。由  $^{13}\text{C}$  NMR 對酒廠污泥含碳官能機之定量分析可得它們的含量依序為:  $\text{alkyl-C} > \text{carboxyl-C} > \text{N-alkyl-C} > \text{aromatic-C} > \text{O-alkyl-C} > \text{acetal-C} > \text{phenolic-C}$ 。影響鎳吸附的因子有 pH、鎳的初濃度、WPWS 的粒徑及操作溫度。酒廠污泥所測得的零電位點為 pH 6.0, 且酒廠污泥對於鎳的吸附僅符合 Langmuir 等溫吸附模式。動力吸附方面, 在不同操作條件下 (pH、鎳的初濃度、粒徑), 酒廠污泥對於鎳的吸附則符合擬二階吸附模式。在穩定狀況下,  $G^\circ$  為  $-18.969 \sim -23.616 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $H^\circ$  和  $S^\circ$  分別為  $3.366 \text{ kJ mol}^{-1}$  和  $6.056 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , 活化能 ( $E_a$ )  $< 42 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 顯示酒廠污泥對鎳的吸附屬於物理性吸附, 並且是一個自發性且吸熱的反應, 故較高的溫度有利於吸附效果, 胺基和羧基則是作用的官能基。吸附能力則受 pH、鎳初濃度、溫度和酒廠污泥粒徑的影響。鎳在污泥粒子內之擴散則隨溫度與初濃度的增加而增加, 但隨污泥粒徑的減小而增加。

**關鍵詞:** 活化能、鎳、零電位點、污泥

# Removal of Nickel from Aqueous Solution Using Wine Processing Waste Sludge

Shu-Shan Huang<sup>1</sup> and Hung-Chih Yaug<sup>1</sup> and Kai Bo Chiu<sup>1</sup> and Chen Chin Wei<sup>1</sup> and Tsai Che Wei<sup>1</sup> and Cheng-Chung Liu<sup>2</sup>

1. Student of Department of Environmental Engineering, National Ilan University

2. Associate Professor Department of Environmental Engineering, National Ilan University

## Abstract

Wine processing waste sludge (WPWS) has been shown to be an effective sorbent for sorption of some heavy metals (i.e., lead, chromium), but the sorption mechanism of heavy metal by WPWS is remained obscured. The objective of this study was to explore the sorption mechanism of WPWS for heavy metals using nickel (Ni) as sorbates. The WPWS has been characterized with wet chemistry, infrared (IR), scanning electron microscopy (SEM), <sup>13</sup>C magic angle nuclear magnetic resonance (<sup>13</sup>C NMR), and energy dispersive spectroscopic (EDS) of chemical analyses. The sludge contained high organic carbon (40.5%), nitrogen (23.4%) and cation-exchange capacity (CEC, 1218 cmolc kg<sup>-1</sup>). The SEM investigation showed the rough surface for WPWS. From IR analysis of WPWS revealed that R-NH<sub>2</sub> and R-COOH were the major functional groups. The proportion of organic functional groups in WPWS quantified by <sup>13</sup>C NMR analysis was in the order: alkyl-C > carboxyl-C > N-alkyl-C > aromatic-C > O-alkyl-C > acetal-C > phenolic-C. The parameters affecting on the sorption of Ni were pH, the initial concentration of Ni, particle size of WPWS and reaction temperature. The determined point of zero charge of WPWS was about 6.0. The WPWS sorption isotherms of Ni are only well described by the Langmuir sorption isotherm. A pseudo-second-order sorption kinetic model describes successfully the kinetics of sorption of Ni onto WPWS at different operation parameters (i.e., pH, initial Ni concentration, and particle size). Under the steady-state reaction conditions, the Gibb free energy ( $\Delta G^{\circ}$ ) ranges from -18.969 to -23.616 kJ mol<sup>-1</sup>, and the  $\Delta H^{\circ}$  and  $\Delta S^{\circ}$  are 3.366 kJ mol<sup>-1</sup> and 6.056 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, respectively, indicating that higher temperature favors spontaneous reaction for Ni sorption by WPWS. According to the thermodynamic sorption parameters under steady-state conditions, this sorption is a spontaneous and endothermic reaction. The sorption mechanisms include physical adsorption. Amino and carboxyl groups are the prominent functional groups interacting with Ni. The sorption capacity is influenced by parameters such as pH, initial Ni concentration, temperature, and particle size of WPWS. The diffusion of Ni inner WPWS particle increased with the rise of temperatures and initial concentrations, but increased with decreasing in particle sizes of WPWS.

**Key words** : activated energy 、 Nickel 、 pH<sub>pzc</sub> 、 sludge

## 一、前言

水中含過量重金屬時，可引起魚類以及水中生物之死亡，並威脅人體之健康，鎳是台灣八種列管有害重金屬之一。鎳的來源有採礦、電鍍業、合金銀精煉廠、顏料和蓄電池製造業等。在生理機制方面，鎳是一個有機酵素的輔酵素，過量時仍會對動植物造成毒害。人體若長期暴露在高濃度的鎳下，淋巴細胞會產生氧化逆境，干擾免疫系統，造成皮膚過敏、頭痛、氣喘，並可能引起肺癌、鼻癌和骨癌等疾病 [1]。鎳不僅對微生物的毒害極大，殘留在土壤中的鎳還會造成植物缺鐵萎黃、根部及地上部矮化，葉部及莖部有不正常的壞疽斑點 [2]，降低葉綠素含量及植物產量 [1]。

淨化工業廢水中之有毒重金屬，處理方法包括生物處理、離子交換、螯合劑、逆滲透、混凝沉澱、電化學法、過濾和吸附法。不同於有機污染物，重金屬在生物處理上難以去除。加鹼中和沉澱法雖然最常被用來去除水中重金屬，卻經常不符嚴格的放流水標準 [3]，此外因需耗費較高的藥劑費用，其產生的大量重金屬污泥，需進一步的處理，不僅增加成本，亦不符合資源再利用的原則 [4]。

吸附法，是自水中移除有毒重金屬的一種方式，現今則有數種天然或人工合成的固體當成吸附劑應用在實際操作中，其中以活性炭的使用最為便利，但其昂貴的費用限制其廣泛的應用 [5]。近年，則有許多研究投入廉價吸附劑的應用，例如飛灰 [6]、金屬氧化物 [7]、沸石 [8]、泥炭 [9]、甲殼素 [10] 以及活性污泥 [11] 等。在本研究中，則嘗試使用酒廠污泥來移除水中的鎳。酒廠污泥的來源是酒廠生產操作及其員工生活的廢水，經活性污泥池及化學混凝沈澱池等一系列的處理後，在終沉池累積而產生，大量的污泥，引起令人困擾的棄置問題。酒廠污泥因具有有機碳含量，以及高的親合力等特性，對水中重金屬應是良好的吸附劑。因此本研究的目的除了探討酒廠污泥移除水中鎳的效果及作用機制外，並進行其動力學與熱力學之相關研究。

## 二、材料與方法

### (一) 酒廠污泥的樣品配製及其特徵

酒廠污泥取自宜蘭酒廠混凝沈澱池與終沉池之混合污泥，經風乾後，分別以 50-100、100-140、140-200 及 < 200 mesh 的篩網分成各種粒徑，其平均直徑分別為 0.297 mm、0.149 mm、0.105 mm 和 < 0.105 mm。過篩後的酒廠污泥以去離子水洗淨，經 4°C 脫水乾燥後儲存於 4 L 容器中。利用掃描電子顯微鏡

(SEM, Hitachi S-2400) 與能量分散光譜儀 (EDS, Kevex Level 4) 分析酒廠污泥的形態特徵和主要組成。在樣品備製時先鍍上約 20 nm 厚的碳，再用 Denton 真空儀去除水分。酒廠污泥的 pH 以水土比 1:5 測得，陽離子交換容量 (Cation Exchange Capacity, CEC) 以傳統氨鈉交換法測得 [12]，總氮則以 Kjeldahl 法 [13] 測得，有機物含量以 550°C 燃燒法測得。經由 EDS 的分析發現酒廠污泥含有磷、鈣、鐵和鋁等元素。使用紅外線分光儀 (Galactic Industries Corp. BIO-RAD Fis-7) 則用來分析酒廠污泥主要官能基之種類及特性。利用橫向偏極化魔角自旋碳 13 核磁共振光譜技術 (Cross polarization magic angle spinning, CPMAS <sup>13</sup>C NMR) 及光譜儀 (Bruker MSL-200 NMR) 可鑑定酒廠污泥的含碳官能基 [14]。NMR 光譜結果可區分出下列化學位移區：alkyl-C (0-45 ppm)，N-alkyl-C (46-65 ppm)，O-alkyl-C (65-90 ppm)，acetal-C (90-110 ppm)，aromatic-C (110-140 ppm)，phenolic-C (140-160 ppm) and carboxyl-C (160-200 ppm) [15]。各化學位移波峰的面積可利用剪刀裁剪後稱重測量，並以百分比表示所佔面積 [16]。本研究實驗過程皆使用分析級試藥和去離子水。鎳儲備溶液則以 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 配製成 90 mg L<sup>-1</sup> 以 KNO<sub>3</sub> 調整離子強度至 1×10<sup>-2</sup> M。根據預備實驗，等溫和動力吸附，當鎳溶液最初之 pH 為 6.0 時，恆溫振盪水浴槽固定轉速 110 rpm 時，可得最佳的吸附效果。

### (二) 實驗方法

#### 1. 污泥之零電位點

取 1.2 及 2.4 g 酒廠污泥(粒徑 < 0.105 mm)，分別放入 100 ml 不同 pH (2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0) 溶液中，反應溫度為 30°C。將原來溶液的溶液以 110 rpm 振盪反應 2 小時後，利用 0.1 M HNO<sub>3</sub> 或 0.1 M NaOH 調整至原來的 pH，並記錄酸鹼用量。不同 pH 下的酒廠污泥表面電荷 (Q) 的計算式如下：

$$Q = (C_A - [H^+] - (C_B - [OH^-])) / W \quad (1)$$

Q (mole g<sup>-1</sup>) 為表面電荷，C<sub>A</sub> (mole L<sup>-1</sup>) 為 HNO<sub>3</sub> 的莫耳濃度，C<sub>B</sub> (mole L<sup>-1</sup>) 為 NaOH 的莫耳濃度，W 是溶液中污泥的乾重。

#### 2. 等溫吸附模式

等溫吸附實驗中，取 1.2 g 酒廠污泥 (粒徑 < 0.105 mm)，分別放入 100 ml 不同濃度的鎳溶液中 (15、25、40、55 和 70 mg L<sup>-1</sup>)，反應溫度分別為 10、20、30、40 和 50 °C。利用 0.1 M HNO<sub>3</sub> 或 0.1 M NaOH 調整 pH，以 110 rpm 振盪反應 2 小時後，利用 0.45 μm Millipore 過濾器過濾。濾液使用原子吸收

光譜儀(AAS, Hitachi Z-6100 Polarized Zeeman) 分析其鎳濃度。實驗中全部樣品均以三重複處理。

3. 動力學實驗

取 1.2 g 不同粒徑酒廠污泥 (0.297 mm、0.149 mm、0.105 mm、< 0.105 mm) 分別至 100 ml 五種不同濃度之鎳溶液 (30、45、60、75 和 90 mg L<sup>-1</sup>)，反應溫度則為 10、30、50°C。經劇烈振盪反應，在 3 分鐘到 2 小時間之特定時間點吸取適量懸浮液，迅速以 0.45 μm 過濾器過濾，再用 AAS 測得濾液的鎳濃度。

4. 等溫吸附模式

為了求得酒廠污泥的吸附能力，實驗所得之恆溫吸附數據代入 Freundlich 和 Langmuir 等溫吸附模式分析，並求取其相關性。Freundlich 等溫吸附式經線性處理後可寫成：

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log(X) = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

由 log X 對 log C<sub>e</sub> 作圖可得斜率 (log k<sub>f</sub>) 和截距 (1/n) Langmuir 等溫吸附經線性整理可知：

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{X} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m k_L C_e} \quad (3)$$

Langmuir 常數 k<sub>L</sub> 和 Q<sub>m</sub> 分別代表吸附能量及最大吸附量。二者可由 1/X 對 1/C<sub>e</sub> 做圖所求得的斜率和截距中分別獲得。

5. 動力吸附模式

在鎳吸附動力學研究方面，以擬一階和擬二階吸附模式，探討酒廠污泥粒徑、施用量和鎳初濃度與吸附行為之關係。

擬一階吸附式如下：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>) 為速率常數，q<sub>t</sub> (mg g<sup>-1</sup>) 代表在 t (min) 時間的吸附量，q<sub>e</sub> 則是反應平衡時的吸附量。

經積分處理後 (由 q<sub>t</sub> = 0 在 t = 0 積分至 q<sub>t</sub> = q<sub>t</sub> 在 t = t 時)，式 (4) 可寫成

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5)$$

擬二階的方程式如下所示：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

k<sub>2</sub> (g<sup>-1</sup> mg min<sup>-1</sup>) 為速率常數，經積分處理後可將式 (6) 改寫為

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (7)$$

再將式 (6) 整理成線性形式：

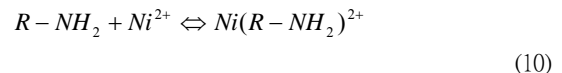
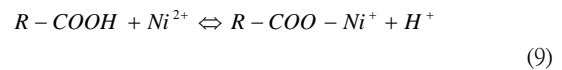
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

### 三、結果與討論

#### (一) 酒廠污泥的形態特徵

酒廠污泥的 pH 和 CEC 分別為 7.8 和 1218 cmolc kg<sup>-1</sup>，其化學組成含有機物 (40.5%)、氮 (23.4%)、磷 (6.9%)、鈣 (5.6%)、鐵 (7.9%)、和鋁 (1.3%)。酒廠污泥有高的 CEC 值和有機物質含量，所以具有龐大的吸附位址。高含量的氮、磷和鈣等元素主要來自於酒廠中員工的生活污水或是活性污泥池的營養源，鐵則可能來自製酒機具的清洗，鋁可能來自混凝劑。酒廠污泥粒子 (100-140 mesh) 經 SEM 放大 30000 倍後，顯現出其崎嶇的表面構造 (圖 1)。實際上根據它的起源，酒廠污泥算是一種生物吸附劑，其吸附位址在於微生物的細胞壁上 [17]。

由紅外線光譜 (圖 2) 顯示，在 3280 - 3400 cm<sup>-1</sup> 的吸收，主要由水分之 OH 基、葡萄糖 OH 基、蛋白質 OH 基或是幾丁質甲基醯胺 (-HCOCH<sub>3</sub>) 中 -NH 基的伸縮運動所造成 [18]。在 1032 cm<sup>-1</sup> 處有一強的吸收峰，可能與微生物細胞壁上的幾丁質、甲殼素或蛋白質中 -CN 之伸縮運動有關；在 1380 cm<sup>-1</sup> 處之尖銳吸收峰，應是來自於 -CH 的伸縮運動；而在 1649 cm<sup>-1</sup> 的吸收則屬於 -COO 的不對稱振動。因此，我們得知 R-NH<sub>2</sub> 和 R-COOH 是酒廠污泥中重要的官能基。羧基和未質子化的胺基，便可能是酒廠污泥和過渡性金屬離子進行配位或產生交互作用的場所。其吸附機制可表示為



Monteiro 等人 [19] 認為過渡性金屬離子 (例如，Ni<sup>2+</sup>) 可能被葡萄糖單體上之 NH<sub>2</sub> 基和兩個 OH 基捕捉，而其第 4 個配位位址則可能由水分子所佔據。由 <sup>13</sup>C NMR 之結果顯示，含碳官能基在酒廠污泥中的含量依序為 alkyl-C (39.9%) > Carboxyl-C (15.1%) > N-alkyl-C (14.1%) > aromatic-C (10.5%) > O-alkyl-C (9.5%) > acetal-C (8.2%) > phenolic-C (3.7%)。可推測 carboxyl-C 和 N-alkyl-C 是重金屬參與錯合反應的主要官能基，且和 CEC 有高度的相關。另一方面，N-alkyl-C 和 acetal-C 是半纖維素的主要組成部分，而 O-alkyl-C 是纖維素的重要組成，木質素則主要由 aromatic-C 和 phenolic-C 組成。因此，酒廠污泥中纖維素和木質素可能來自釀酒前穀類清洗之殘體，alkyl-C、acetal-C 和 carboxyl-C 則可能由活性污泥曝氣池中微生物的活動所產生，由 IR 的光譜可推測

N-alkyl-C 可能來自胺基酸類的化合物,且其含量豐富。

## (二) 零電位點以及 pH 對鎳吸附的影響

圖 3 顯示使用 1.2 及 2.4 g 的酒廠污泥所測得的零電位點皆為 pH 6.0。因此在 pH 6.0 以上的溶液中,酒廠污泥是以負電荷居多,而 pH 6.0 以下時則帶較多的正電荷。pH 6.0 以上時酒廠污泥對鎳有較大的吸附,在 pH 5.5 以下則吸附迅速減少(未顯示)。pH 的增加和減少,對羧基的質子化作用具有影響,因此在低 pH 時,酒廠污泥的表面帶較多的正電荷,由於靜電排斥的影響,在此條件下的酒廠污泥其鎳的吸附量偏低。但是 pH > 7.5 時則開始有氫氧化鎳 Ni(OH)<sub>2</sub> 沉澱的產生,因此本研究之吸附實驗選擇在 pH 6.0 的條件下操作。

## (三) 酒廠污泥對鎳的等溫吸附

由圖 4 顯示,實驗結果較符合 Langmuir 等溫吸附模式 ( $R^2 = 0.983 \sim 0.998$ )。由表一可知,  $K_L$  (吸附平衡常數) 和  $Q_m$  (最大吸附量) 隨著溫度的增加而增加,顯現酒廠污泥在高溫時對鎳的吸附量有增加的趨勢,且在 50°C 時其最大吸附量為 3.907 mg g<sup>-1</sup>。另一方面,酒廠污泥吸附鎳較不符合 Freundlich 吸附模式。根據實驗數據可將 50°C 時的 Langmuir 等溫線方程式寫成

$$x/m = \frac{3.907 \times 0.113 \times C_e}{1 + 0.113 \times C_e} \quad (11)$$

舉一例說明,在 50°C 時當  $C_e = C_0 = 70 \text{ mg L}^{-1}$ ,酒廠污泥每克所能吸附鎳的量,其最大值為  $x/m = 3.469 \text{ mg Ni g}^{-1}$ 。利用這種方式,在不同的操作條件下,我們便能估算出酒廠污泥對於鎳的最大移除率。

## (四) 吸附動力學

### 1. 粒徑的影響

圖 5(a) 顯示鎳的吸附與不同粒徑污泥之關係。 $C_0$  表示鎳溶液的初濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_t$  表示在時間  $t$  時,鎳溶液的濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ )。  $C_t/C_0$  表示鎳的移除率,  $C_t/C_0$  值越小,代表鎳的移除越多。理論上鎳的吸附會隨污泥粒徑的增加而減小。但 100-140、140-200 和 < 200 mesh 三者之吸附行為差異不大,推測經劇烈的振盪後,混合液中污泥的團粒被瓦解所致。各種粒徑污泥之吸附實驗在 20 分鐘內便可達反應平衡,將數據帶入擬二階方程式後得到良好的相關 ( $R^2 = 0.991 \sim 0.999$ ),而與擬一階方程式的相關性較差 ( $R^2 = 0.734 \sim 0.912$ )。經擬二階吸附方程式之計算,鎳溶液和粒徑 50-100、100-140、140-200、<200 mesh 之污泥反應後,其吸附常數  $k_2$  分別為 0.069、0.094、0.135、0.139 g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (pH = 6.0, 施用量 = 12 g L<sup>-1</sup>,  $C_0 = 0.05 \text{ g L}^{-1}$ )。

### 2. 鎳濃度的影響

如圖 6a 所示,在初濃度較高的鎳溶液其鎳的移除

率會下降。另一方面,在所有的濃度處理中,約在 50 分鐘時可達到吸附平衡,而所得的數據較符合擬二階模式。當鎳溶液為 30、45、60、75 和 90 mg L<sup>-1</sup> 時,由計算可得吸附常數 ( $k_2$ ) 分別為 0.276、0.162、0.109、0.073、0.068 g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (pH = 6.0, 100-140 mesh, 施用量 = 12 g L<sup>-1</sup>)。當過量的 Ni<sup>2+</sup> 競爭有限吸附位址,相對之下鎳的移除速率會下降,所以在低初濃度下  $k_2$  值較高。溶液中鎳濃度越高,鎳在污泥粒子邊緣層上的擴散似乎會減少。

### 3. 溫度的影響

由圖 7a 顯示,酒廠污泥在高溫處理中對鎳會有較高的吸附率。根據動力模式在不同溫度處理中,只有擬二階方程式與所測數據有較高的相關性(圖 7b)。此外,可利用在不同溫度 (10、30、50°C) 的條件下,經

Arrhenius 方程式計算污泥吸附鎳的活化能( $E_a$ ):

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (12)$$

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (13)$$

式 (12) 中,  $k$  代表吸附常數 ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ),  $A$  為擴散因子 ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ),  $E_a$  為活化能 ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $R$  代表氣體常數 ( $8.134 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  為絕對溫度 (K)。當  $\ln k$  對  $1/T$  作圖可分別求得  $-E_a/R$  (斜率) 和  $\ln A$  (截距)。利用 10、30、50°C 條件下的數據,可得速率常數分別為 0.068、0.087、0.227 g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>,  $E_a$  為 22.5 kJ mol<sup>-1</sup>。根據 Sparks 的理論,若系統之  $E_a < 42 \text{ kJ mol}^{-1}$  代表其吸附反應為物理性吸附,而  $E_a > 42 \text{ kJ mol}^{-1}$  則屬於化學吸附作用,因此酒廠污泥對鎳的吸附為物理性吸附。

## (五) 熱力學的研究

利用熱力學方程式計算  $\Delta G^\circ$  (自由能)、 $\Delta H^\circ$  (焓)、 $\Delta S^\circ$  (熵),如下式:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K_L) \quad (14)$$

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

$T$  為絕對溫度 (K),  $R$  代表氣體常數 ( $8.134 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )。在 10、20、30、40、50°C 的等溫實驗可求得 Langmuir 吸附常數  $K_L$ 。當吸附達到穩定狀態時,以  $\ln K_L$  對  $1/T$  作圖可分別求得  $\Delta H^\circ$  (斜率) 和  $\Delta S^\circ$  (截距),而經計算所得的熱力學常數均列於表一。 $\Delta G^\circ$  會隨溫度的增加而增加,當  $\Delta G^\circ$  為負值時,表示酒廠污泥對鎳的吸附為自發性反應。根據 Jaycok 和 Parfitt 的理論 [20],物理吸附  $\Delta G^\circ$  為 0 ~ -20 kJ mol<sup>-1</sup>,化學吸附為 -80 ~ -400 kJ mol<sup>-1</sup>。這個結果與活化能計算相同,鎳和酒廠污泥之間的吸附作用屬於物理吸附而非化學吸附。 $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  分別為 3.366 kJ mol<sup>-1</sup> 和 6.056 kJ mol<sup>-1</sup>。 $\Delta H^\circ > 0$  時表示酒廠污泥吸

附錄為吸熱反應； $\Delta S^\circ > 0$  時表示酒廠污泥對鎳的吸附傾向於高的亂度。因此酒廠污泥對鎳的吸附屬於自發性反應且在高溫有較佳的吸附 [ 21 ]。

#### (六) 顆粒內部擴散

在質量傳送方面，有關顆粒內部擴散 (intraparticle diffusion) 的模式已被廣泛研究和應用，本研究採用 Weber 和 Morris [22] 所提出的模式來探討鎳離子在污泥粒子內擴散之情形：當反應達平衡時，擴散至污泥粒子內部之鎳離子，其含量變化  $q$  為  $(Dt/r^2)^{0.5}$  的函數。因此，經由污泥和鎳之間的顆粒內部擴散速率可以下式表示：

$$q = k_{id} t^{1/2} \quad (16)$$

式中  $q$  表示時間在  $t$  (min) 時的吸附量 ( $mg\ g^{-1}$ )，以  $q$  對  $t^{0.5}$  作圖，所得曲線其直線區段之斜率即為內部擴散係數( $k_{id}$ )。在不同溫度、濃度及污泥粒徑下，由  $q$  對  $t^{0.5}$  作圖之結果分別見於圖 8a、8b 和 8c。圖形上各曲線變化的趨勢大致相似，一開始均呈線性狀態，然後呈彎曲變化，最後曲線上升至較高的平穩區段 (plateau)。圖 8a 顯示，酒廠污泥在高溫處理中會有較高的內部擴散速率係數，且在高溫時與其他溫度間的數值差異較大；由圖 8b 顯示，酒廠污泥在高濃度處理中會有較高的內部擴散速率係數，且濃度間差異保持一定的線性關係；圖 8c 顯示，酒廠污泥在較小的粒徑處理中，會有較高的內部擴散速率係數，但是數值間的差異不大。酒廠污泥在不同溫度、濃度及污泥粒徑下，與鎳吸附所得之內部擴散係數如表二所示： $k_{id}$  會隨溫度與初濃度的增加而增加，但  $k_{id}$  會隨污泥粒徑的減小而增加。

## 四、結論

實驗證實酒廠污泥對於鎳是一種有效的吸附劑，它具有粗糙的表面構造、高 CEC 和高有機質含量等特徵，且含有大量的胺基和羧基。吸附鎳的機制主要為物理吸附，胺基和羧基則是主要的作用位置。影響鎳吸附的因子有 pH、鎳的初濃度、溫度及污泥粒徑大小。實驗得知酒廠污泥的零電點為 pH 6.0，在低 pH 時，由於酒廠污泥的表面帶正電荷，在靜電排斥的影響下其吸附鎳的量偏低，因此吸附實驗在 pH 6.0 ~ 7.5 下操作為佳，當 pH > 7.5 則開始有  $Ni(OH)_2$  沉澱的產生。利用 Langmuir 等溫吸附模式可求得在溫度 50°C 時，最大吸附量為  $66.55\ \mu\ mol\ g^{-1}$ 。在吸附動力學方面，實驗數值較符合擬二階吸附方程式。高濃度的鎳溶液中，因其表面擴散降低致使吸附率減少。在熱力學研究方面，酒廠污泥對鎳的吸附是一個自發且吸熱的反應，因此高溫有助於鎳的吸附。又其活化能為  $22.5\ kJ\ mol^{-1}$ ，根據 Sparks 的理論推測酒廠污泥對鎳的吸附為物理性吸附，這與熱力學之研究結果相同。根據 Weber 和 Morris 理論可知，酒廠污泥的內部擴

散速率係數 ( $k_{id}$ ) 會隨溫度與初濃度的增加而增加，但  $k_{id}$  會隨污泥粒徑的減小而增加。但由於污泥具有眾多的作用官能基，整體而言，其對於鎳的吸附移除仍有不錯的效果。至於鎳與污泥中氫氧基、芳香族基、酚基之間的交互作用，至今能仍不清楚，值得更進一步的探討。

## 參考文獻

- [1] 高景輝、林玉菁，“過量鎳對水稻幼苗生理作用之影響”，國立台灣大學農藝學系碩士論文，1994年6月，第3-4頁。
- [2] 林鴻淇、陳振興，“堆肥及腐植質對鎘、銅、鉛、鎳的吸附及生物有效之影響”，國立台灣大學農業化學研究所博士論文，1995年6月，第16頁。
- [3] B. Luo ; J. W. Patterson ; P. R. Anderson, “Kinetics of Cadmium Hydroxide Precipitation,” *Water Res.*, Vol. 26, 1992, pp. 745.
- [4] 楊萬發、詹豐隆，“含鎳廢水流體化床結晶處理技術之應用”，國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文，2004年7月，第1頁。
- [5] B. E. Reed ; M. Jamil ; B. Thomas, “Effects of pH Empty Bed Contact Time and Hydraulic Loading Rate on Lead Removal by Granular Activated Carbon Columns,” *Water Environ. Res.*, Vol. 68, 1996, pp. 877.
- [6] G. S. Gupta ; G. Prasad ; V. N. Singh, “Removal of Chrome Dye from Aqueous Solutions by Mixed Adsorbents: Fly Ash and Coal,” *Water Res.*, Vol. 24, 1990, pp. 45.
- [7] S. K. Srivastava ; V. K. Gupta; D. Mohan, “Removal of Lead and Chromium by Activated Slag- a blast furnace,” *Waste. J. Environ. Eng.*, Vol. 123, 1997, pp.461.
- [8] M. Panayotova, “Use of Zeolite for Cadmium Removal from Wastewater,” *J. Environ. Sci. Health A*, Vol. 35, 2000, pp. 1591.
- [9] Y. S. Ho and G. McKay, “The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Moss Peat,” *Water Res.*, Vol. 34, 2000, pp 735.
- [10] F. C. Wu ; R. L. Tseng ; R. S. Juang, “Kinetic Modeling of Liquid-phase Adsorption of Reactive Dyes and Metal Ions on Chitosan,” *Water Res.*, Vol. 35, 2001, pp 613.
- [11] S. M. Lee and P. A. Davis, “Removal of Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by Seafood

- Processing Waste Sludge,” *Water Res.*, Vol. 35, 2001, pp 534.
12. [12] J. D. Rhoades, “Cation Exchange Capacity,” In *Methods of Soil Analysis Part 2, Chemical and Microbiological Properties*, 2nd Edition, American Society of Agronomy., Madison, WI, 1982.
  13. [13] J. M. Bremner and C. S. Mulvaney, “Total Nitrogen,” In *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*, 2nd Edition, American Society of Agronomy., Madison, WI, 1982.
  14. [14] J. M. Oades, “Recent Advances in Organomineral Interactions: Implication for Carbon Cycling and Soil Structure,” In *Environmental Impact of Soil Component Interactions*, Vol. 1. Natural and Anthropogenic Organics, CRC Press., Boca Raton, FL, 1995.
  15. [15] C. M. Preston ; P. Sollins ; B. G. Sayer , “Changes in Organic Components for Fallen Logs in Old-growth Douglas-fir Forests Monitored by <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,” *Can. J. For. Res.*, Vol. 20, 1990, pp 1382.
  16. [16] M. C Chen ; M. K. Wang ; C. Y. Chiu ; P. M. Huang ; H. B. King, “Determination of Low Molecular Weight Dicarboxylic Acids and Organic Functional Groups in Rhizosphere and Bulk Soils of *Tsuga* and *Yushania* in a Temperate Rain Forest,” *Plant Soil*, Vol. 231, 2001, pp 37.
  17. [17] M. Jansson-Charrier ; E. Guibal ; J. Roussy ; B. Delanghe ; P. Le Cloirec, “Vanadium(IV) Sorption by Chitosan: Kinetics and Equilibrium,” *Water Res.* Vol. 30, 1996, pp. 465.
  18. [18] R. S. Bai and T. E. Abraham, “Studies on Enhancement of Cr(VI) Biosorption by Chemically Modified Biomass of *Rhizopus nigricans*,” *Water Res.*, Vol. 36, 2002, pp 1224.
  19. [19] Jr. O. A. C. Monteiro and C. Airoldi, “Some Thermodynamic Data on Copper-chitin and Copper-chitosan Biopolymer Interactions,” *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, pp. 212-212.
  20. [20] M. J. Jaycok and G. D. Parfitt, “Introduction to Interfaces and the Forces Involved in Their Formation” In *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood., West Sussex, England, 1981.
  21. [21] R. H. Petrucci, “Spontaneous Change: Entropy and Free Energy” In *General Chemistry*, 5th Edition, Macmillan., New York, 1989.
  22. [22] Y. S. Li ; C. C. Liu and C. S. Chiou, “Adsorption of Cr(III) from wastewater by wine processing waste sludge,” *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 273, 2004, pp. 95-101.

表 1 由計算所得之 Langmuir 等溫吸附常數 ( $Q_m$  and  $k_L$ )、相關係數 ( $R^2$ ) 和熱力學常數

Temp (°C)	$Q_m$ ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	$K_L$ (L mol <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
10	52.15	3197.389	0.054470	0.990	-18.969		
20	53.79	3647.912	0.062145	0.992	-19.960		
30	54.45	4716.545	0.080350	0.993	-21.288	3.366	6.056
40	60.21	5389.893	0.091821	0.983	-22.337		
50	66.55	6653.293	0.113344	0.998	-23.616		

表 2 酒廠污泥在不同的溫度、不同濃度及污泥粒徑下，與鎳吸附所得之內部擴散速率係數

Temp (°C)	$k_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$k_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Particle size (mesh)	$k_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
10	0.598	30	0.873	50-100	0.615
30	0.709	45	0.984	100-140	1.304
50	1.354	60	1.243	140-200	1.480
		75	1.527	<200	1.585
		90	1.624		

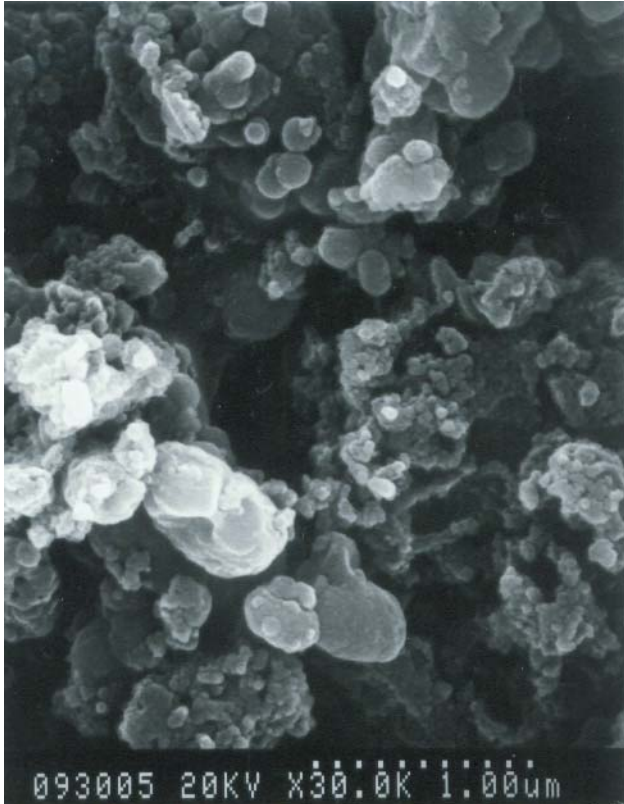


圖 1 掃描電子顯微鏡下酒廠污泥之外觀 (100 - 140 mesh) 30000×



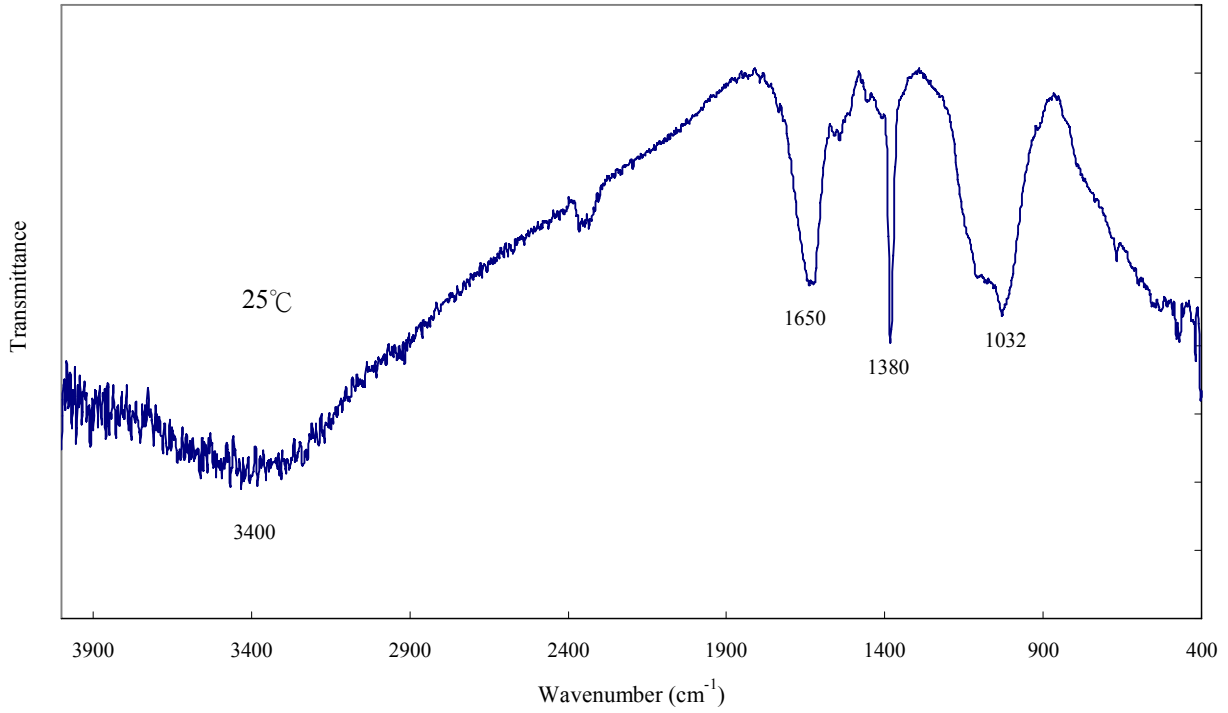


圖 2 酒廠污泥的紅外線光譜 (100 - 140 mesh)

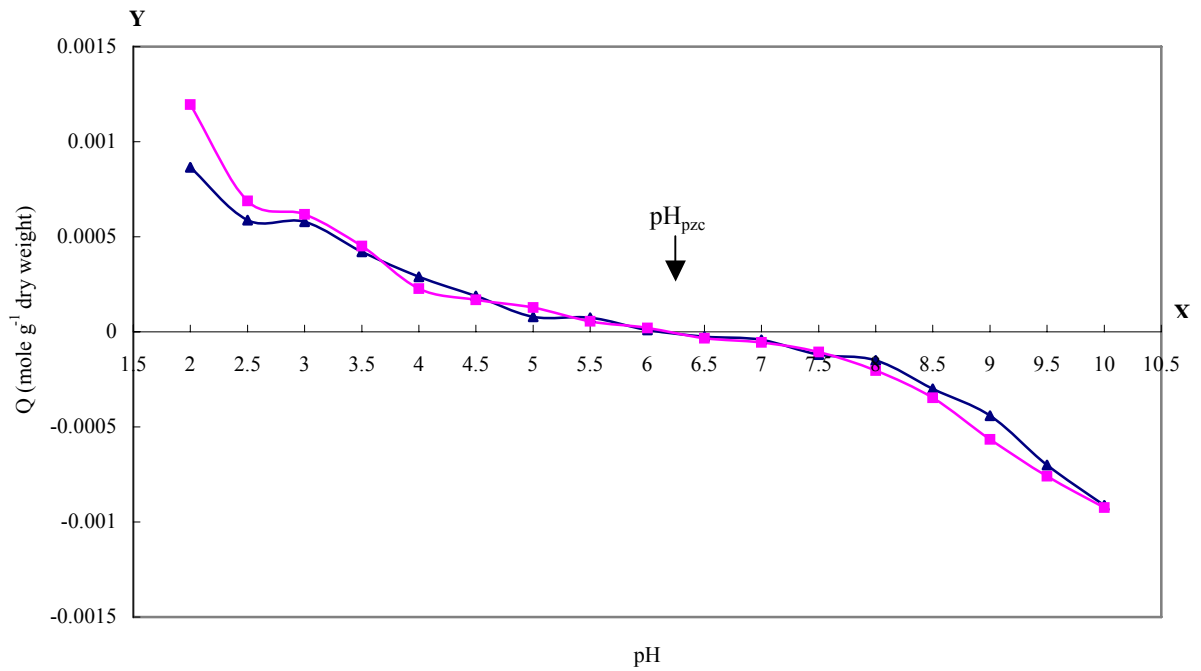


圖 3 溫度 30 °C 下酒廠污泥在不同 pH 中吸附造成 pH 變化值

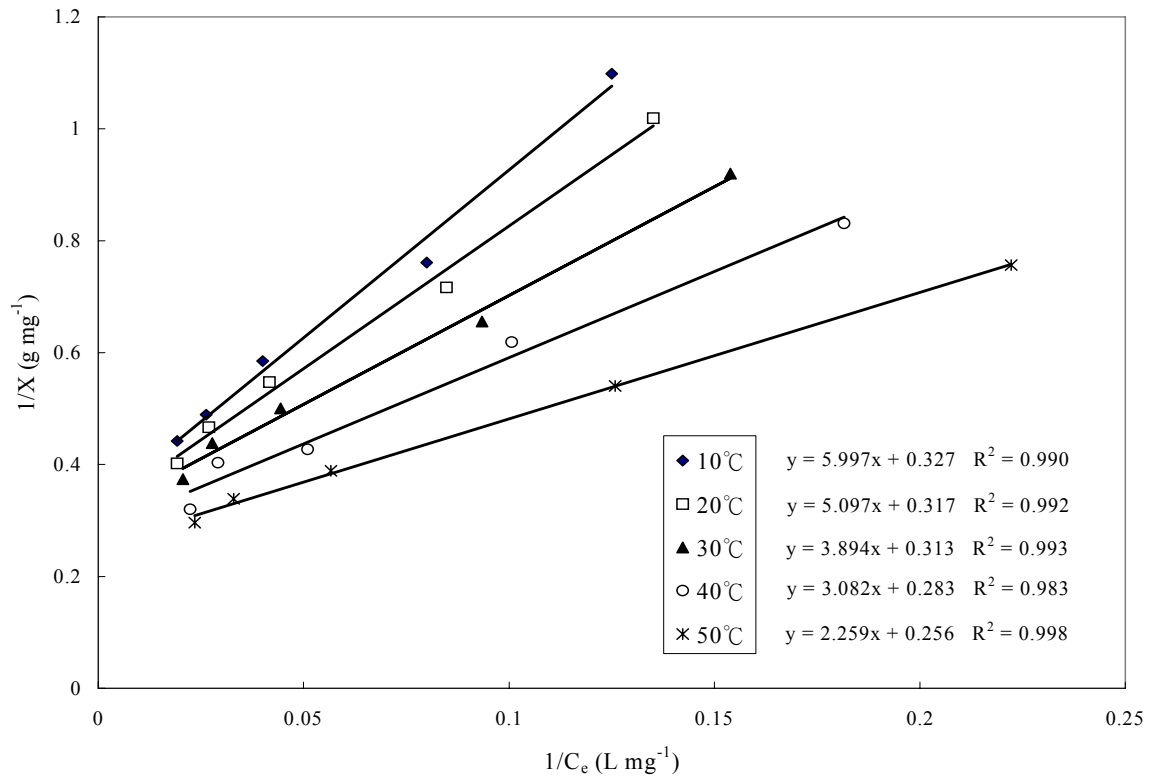


圖4 酒廠污泥吸附錄之 Langmuir 等溫吸附圖

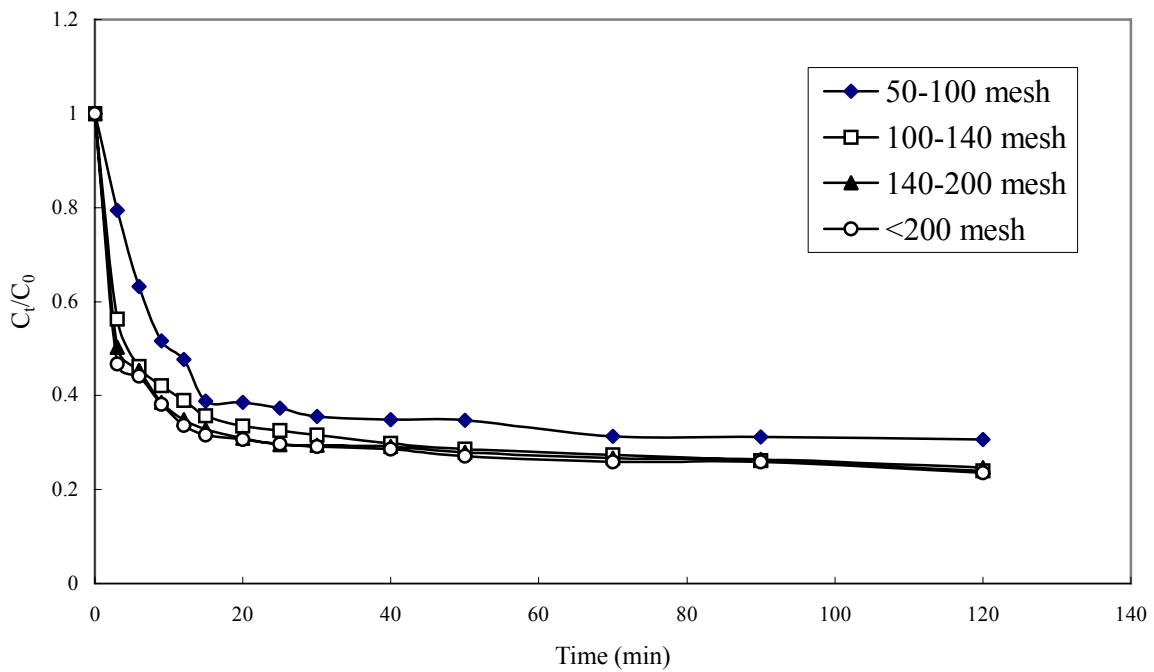


圖5 不同粒徑酒廠污泥吸附錄之時間動態圖

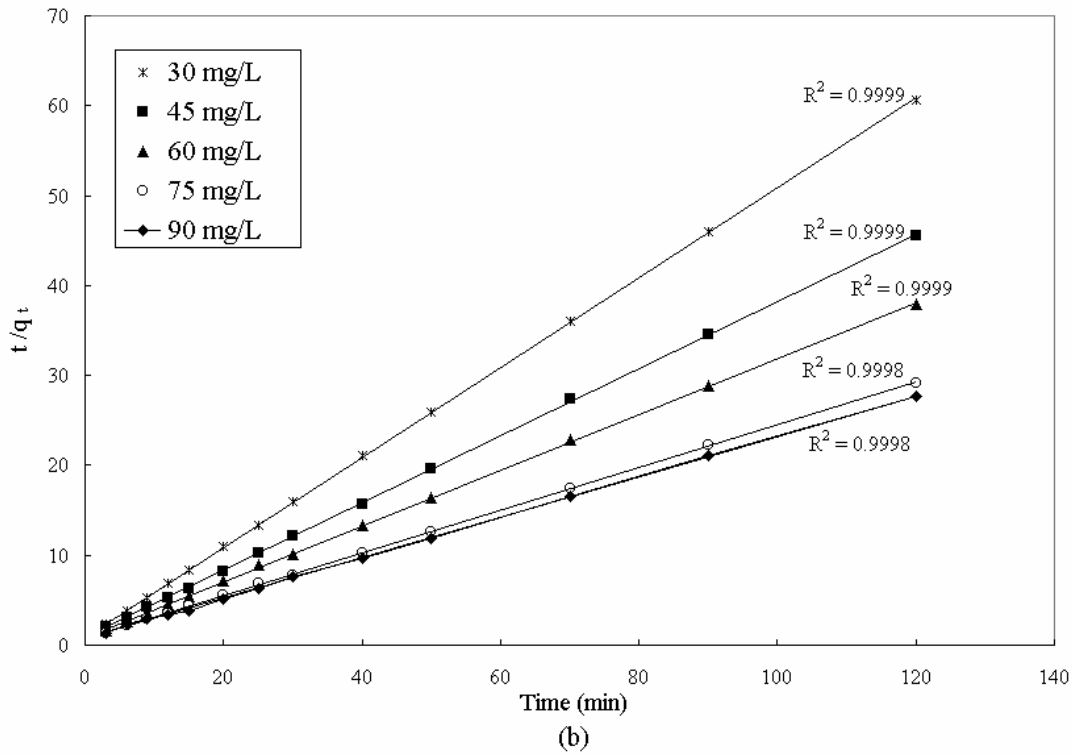
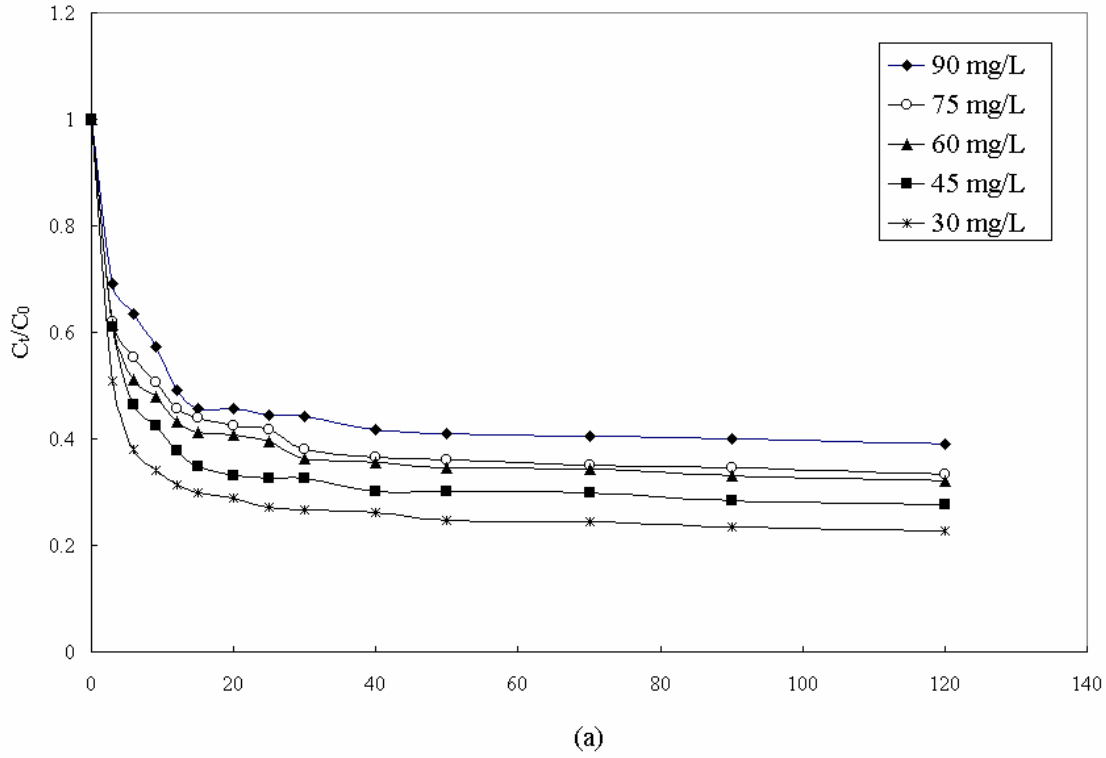
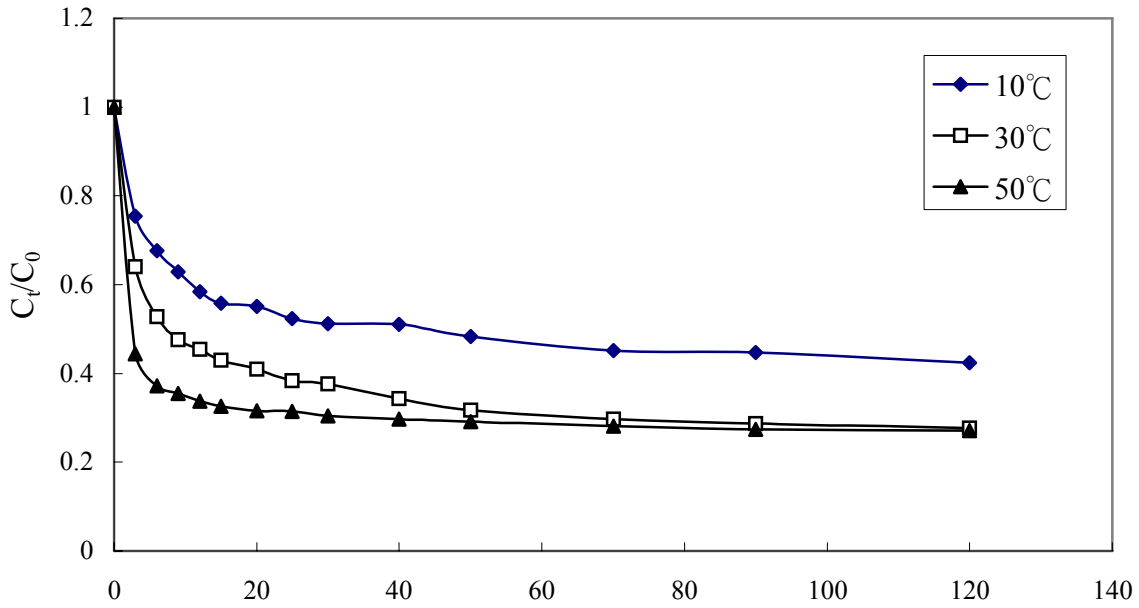
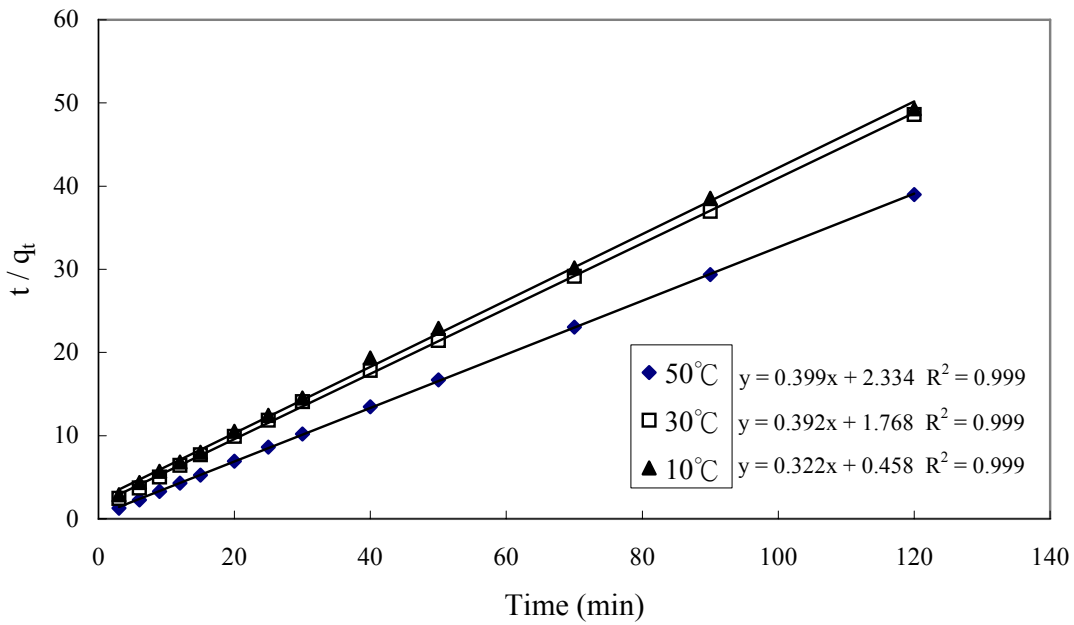


圖 6 污泥吸附不同初濃度鎳溶液之 (a) 時間動態圖 (b) 擬二階動力吸附模式 (污泥施用量 = 12 g L<sup>-1</sup>, 粒徑 100 - 140 mesh, pH = 6.0, T = 30°C )

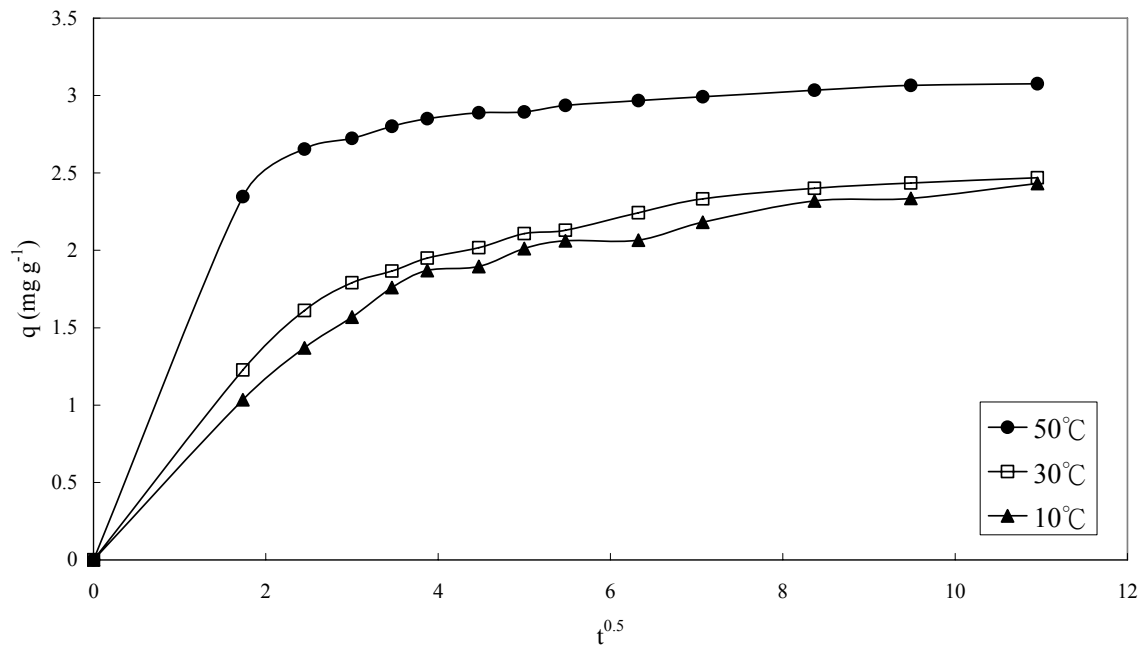


(a)

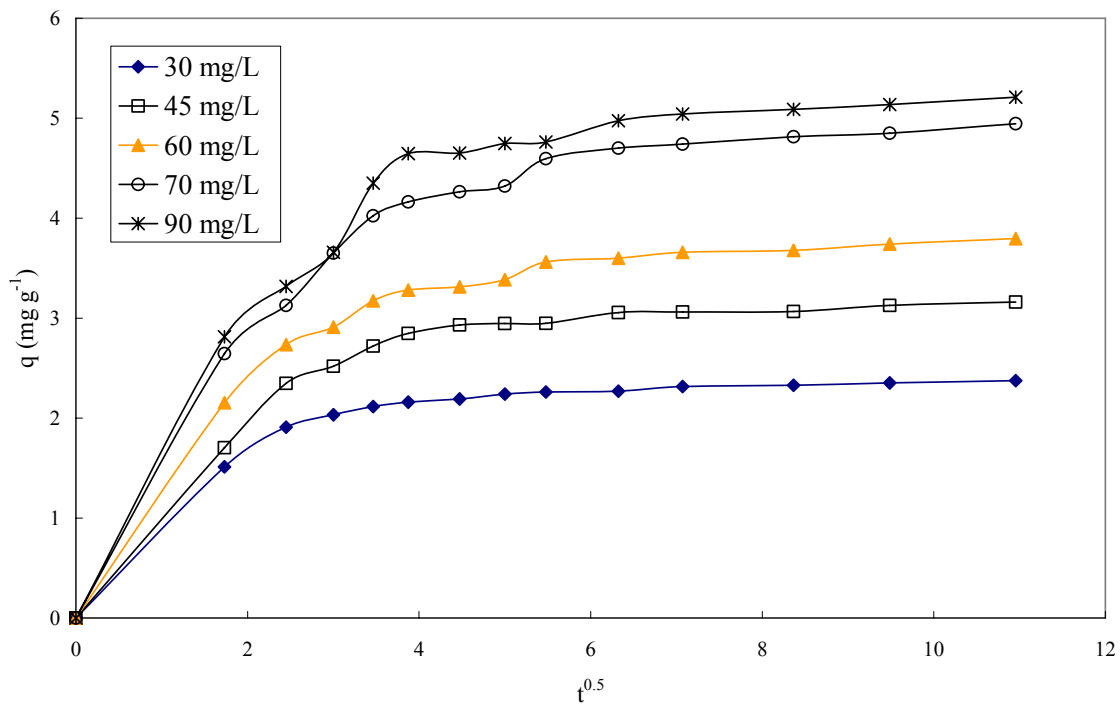


(b)

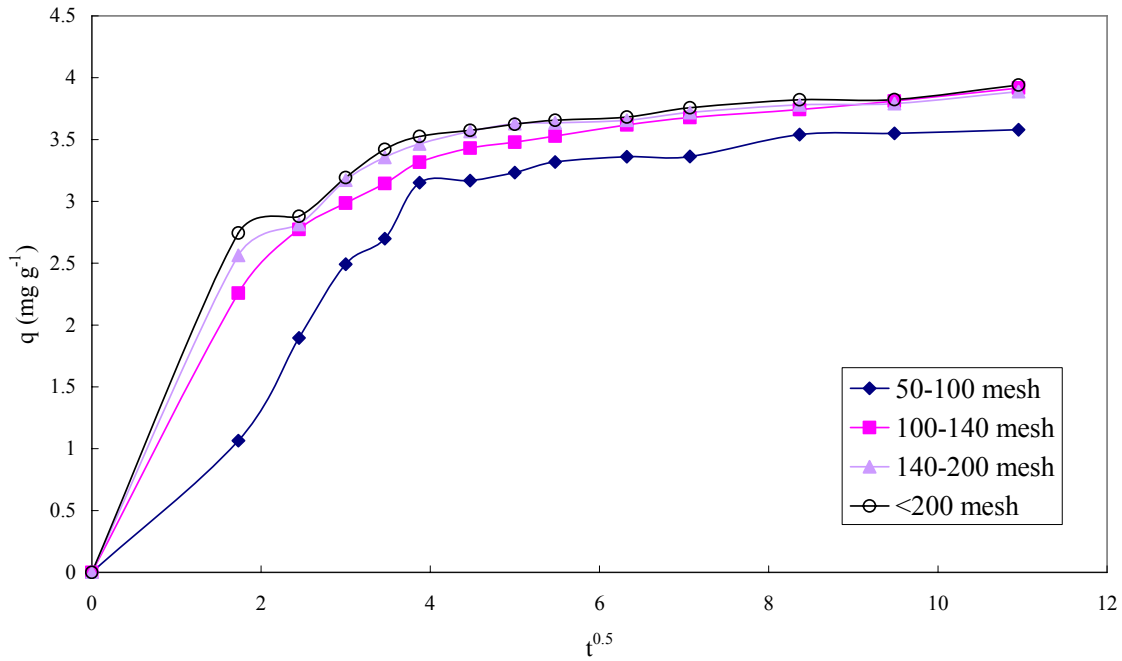
圖 7 不同溫度下污泥吸附鎳之 (a) 時間動態圖 (b) 擬二階動力吸附模式 ( $C_0 = 0.05 \text{ g L}^{-1}$ , 污泥施用量 =  $12 \text{ g L}^{-1}$ , 粒徑 100 - 140 mesh, pH = 6.0 )



(8a)



(8b)



(8c)

圖 8 (a) 不同溫度 (b) 不同濃度 (c) 污泥粒徑 下，根據 Weber 和 Morris 的內部擴散模式求得酒廠污泥吸附錄之行爲