

表面改質微孔濾膜吸附水中之重金屬離子

余慶仁* 吳庭年 薛翊璋 陳文琳 許原寶

崑山科技大學環境工程系

71003 台南市永康區崑大路 195 號

*cly@mail.ksu.edu.tw

摘要

本研究之目的係利用表面改質之混酯纖維素微孔濾膜吸附水中之重金屬離子。濾膜表面改質係利用鹼性水解、過碘酸根氧化與席夫置換三個系列化學反應，將濾膜表面結構官能基轉換成能與重金屬離子產生錯合鍵結反應之肟基，以吸附水中之重金屬離子。表面改質反應產生之肟基量經化學定量分析，估計單位面積改質濾膜的肟基含量為 $7.9 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ 。本研究利用平衡吸附與直流式過濾兩種方式測定改質濾膜對鎳、鉛、鋅與二價銅離子的吸附效果，並探討改質濾膜對這四種重金屬離子的吸附機制與反應動力學。

關鍵詞：微孔濾膜，醋酸纖維素，表面結構改質，肟基，重金屬離子。

Surface Functionalization of Microfiltration Membranes for Sorption of Heavy Metal Ions from Water

CHING-LEN YU*, TING-NIEN WU, HSIANG-WEI SHUEH, WEN-LIN CHEN and YUAN-BAO SHAU

Department of Environmental Engineering, Kun Shan University

No. 195, Kunda Rd., Yeong-Kang District, Tainan City 71003, Taiwan, R.O.C.

*cly@mail.ksu.edu.tw

ABSTRACT

This study involved using a surface-functionalized mixed cellulose ester microfiltration membrane to remove heavy metal ions from water. The surface functionalization of the membrane was achieved through three sequential reactions: alkaline hydrolysis, periodate oxidation, and Schiff's replacement. The membrane surface functional groups were chemically transformed into oxime groups capable of chelating heavy metal ions. The oxime groups of the membrane produced through the three reactions were chemically analyzed. The average amount of oxime groups was estimated to be $7.9 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ of the membrane area. The sorption of heavy metal ions including nickel(II), lead(II), zinc(II) and cupric ions by the membranes was determined by performing equilibrium sorption and dead-end filtration. The mechanism and reaction kinetics of the sorption of these heavy metal ions by the membranes were also examined.

Key Words: Microfiltration membrane, Cellulose acetate, Surface functionalization, Oxime, Heavy metal ions.

一、前言

重金屬離子常存於許多工業製程廢水，由於重金屬離子極具毒性易移動，若無適當處理即放流，易污染水源及土壤；造成生物病變，衝擊環境生態。現有處理含重金屬離子廢水的方法各有其適用範圍[1,2,10,34]，其中濾膜分離法具易操作、省空間與資源之優點[22,36,41]。依濾膜孔隙大小，濾膜分離法又可區分為逆滲透過濾 (Reverse Osmosis)，超孔過濾 (Ultrafiltration)，及微孔過濾 (Microfiltration) 三種[22,41]。其中逆滲透濾膜孔隙最小，介於 $1\sim 10\text{\AA}$ 之間，可有效分離水中之離子 (包括重金屬離子)，因此常運用於微量離子水質要求之水處理系統。微孔濾膜之膜孔隙介於 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ ，主要針對懸浮顆粒之過濾，操作壓力不須太高，常作為其他高級處理 (如逆滲透) 之輔助單元[22,41]。然而，孔隙大小並非決定可否自水中分離重金屬離子之唯一因素；若將微孔濾膜表面改質，使微孔濾膜具有吸附重金屬離子之能力，則在適宜的流速下，利用微孔濾膜可吸附廢水中重金屬離子，並降低後續高級處理之負擔[3,9,10]，因此，本研究之目的係利用化學反應將商業化微孔濾膜表面改質，使微孔濾膜表面結構能吸附廢水中之重金屬離子。

濾膜表面改質與濾膜的化學結構與特性有關，現有製造微孔濾膜的材料有許多種[22,41]，本研究針對含有醋酸纖維素 (cellulose acetate) 的微孔濾膜加以改質；醋酸纖維素為纖維素衍生物，纖維素為自然界最大量之生物多醣聚合物，具有可再生與自然分解之特性[18]，而纖維素的醣重複單元 (anhydroglucose repeating unit) 結構提供表面改質的空間[3,9]。因此本研究針對含有醋酸纖維素的混酯纖維素濾膜予以表面改質，使濾膜表面結構具有能與重金屬離子產生錯合鍵結反應 (complexation reaction) 的官能基-肟基 (oxime)，並利用表面改質濾膜吸附常存於工業廢水的重金屬離子包括鎳離子、鉛離子、鋅離子與二價銅離子。

二、表面改質機理與定量

(一) 表面改質反應

改質醋酸纖維素材質濾膜，使其表面結構具有特定官能基 (如肟基) 的方法有許多種方式[9,11,24,32]，常見的改質方式包括：(1) 將濾膜表面結構之官能基轉換為肟基，(2) 將具肟基之單體 (monomers) 接枝或共聚接枝 (grafting) 於濾膜表面，(3) 將含有肟基之化合物或高分子聚合物吸

附、鍵結或覆蓋於濾膜表面。本研究採用方式 (1)，將濾膜表面結構轉換為肟基[3]；此方式對濾膜孔隙大小與操作範圍的影響較小。本研究利用三個化學反應步驟將混酯纖維素濾膜之醋酸纖維素的乙醯基 (acetyl group) 轉換成為肟基[3,5]：(1) 將混酯微孔濾膜浸置於鹼性水溶液中，使部份醋酸纖維素的乙醯基水解成為羥基 (hydroxyl group)，包括雙羥基 (diol)，亦使疏水性質之醋酸纖維素與水溶液有較大之接觸面積；(2) 於水溶液中，利用過碘酸根 (periodate) 將醣重複單元之雙羥基斷鍵並氧化，生成兩個醛基 (aldehyde group)；(3) 以羥胺 (hydroxylamine) 與濾膜的醛基產生席夫 (Schiff) 置換反應，將醛基置換成為肟基。此三個改質反應均於室溫、水溶液態進行且使用化學藥劑並不複雜、特殊，以達簡易與環保之目標。

(二) 官能基定量分析

混酯纖維素濾膜經過過碘酸根氧化後之醛基含量可利用 Benedict 水溶液予以定量[3,35]。Benedict 水溶液含有二價銅離子與檸檬酸根之錯合物，與醛基產生氧化還原反應，不與羥基反應。二價銅離子錯合物與醛基產生氧化還原反應，生成氧化亞銅 (cuprous oxide; Cu_2O) 沉澱。由反應後 Benedict 水溶液中二價銅離子的減少量求得濾膜之醛基含量[3]。濾膜之肟基含量可由前述醛基含量與席夫置換反應轉化率予以估計[3,4]。

(三) 含肟基濾膜吸附重金屬離子

除了肟基能與重金屬離子產生錯合鍵結反應而達到吸附重金屬離子的目的，對重金屬離子具有吸引力之結構尚包括與重金屬離子產生氫離子交換反應之酸根官能基以及與重金屬離子產生誘導異性電荷相吸之原子團或鏈[29]。比較此三種吸附結構，肟基具有碳氮雙鍵與羥基結構 ($\text{C}=\text{N}-\text{OH}$)，對特定重金屬離子能提供多個電子[37]，產生錯合鍵結反應的平衡常數相當大[19,21]。水中常見的鈣離子、鎂離子與許多肟基化合物之錯合反應平衡常數相對小或幾乎不反應[5,19,21]，因此改質濾膜不易受水質條件 (如電解質濃度) 的變化而影響吸附重金屬離子效果；此外，肟基為弱酸性官能基[19,21]，與特定重金屬離子錯合鍵結後，水溶液之 pH 值改變輕微。

工業廢水常含有重金屬離子包括鎳離子、鉛離子、鋅離子與二價銅離子[1,2,6,7,10]，這些重金屬離子對環境生態具有衝擊性[15]，而這些重金屬離子與許多肟基化合物可產生

錯合鍵結反應[19,21]。本研究以實驗室配置之水溶液測定改質濾膜對這四種離子的吸附效果。吸附實驗包括平衡吸附 (equilibrium sorption) 與直流式過濾 (dead-end filtration) 兩種方式[3,24]。吸附效果由吸附前後之重金屬離子濃度變化予以計量；重金屬離子濃度定量係以乙烯二胺四乙酸二鈉 (簡稱 EDTA) 水溶液滴定重金屬離子水溶液，並以適當指示劑變色判定為滴定終點[20,38]。

三、實驗步驟

(一) 實驗藥品

本研究使用的商業化微孔濾膜為 Gelman GN-4 與 GN-6 混酯纖維素微孔濾膜，係混合醋酸纖維素與硝酸纖維素為濾膜材料，濾膜孔隙分別為 $0.80\mu\text{m}$ 與 $0.45\mu\text{m}$ ，膜直徑均為 47mm，膜重 0.15g，膜厚為 $150\mu\text{m}$ 。所用之化學藥品包括七個結晶水之硫酸鋅、氫氯化脛胺 (hydroxylamine hydrochloride)、碳酸鈉、碳酸氫鈉、磷酸為 Merck 產品。過碘酸鈉 (sodium periodate)、氫氧化鈉、紅紫尿酸銨 (murexide)、硫酸、鹽酸，五個結晶水之硫酸銅為 PRS Panreac 產品，卡瑪琪 (calmagite) 購自 WS Simpson，六個結晶水之硫酸鎳購自 Showa Chemicals。碘化鉀、澱粉、五個結晶水硫代硫酸鈉、醋酸鈉、磷酸二氫鉀、硝酸鉛、二個結晶水之乙烯二胺四乙酸二鈉 (EDTA)，購自 Shimakyu's Pure Chemicals。實驗用水 (包括水溶液配置與器皿潤洗) 為比電阻 $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 之去離子水 (YoungLin Ultra370 及 Millipore TK-10 Q+ 製造)。水溶液 pH 值之測定係使用 pH 試紙或 pH 計 (TOA 及 Istek)。

(二) 濾膜表面改質步驟

濾膜表面改質實驗均於室溫下進行，首先將濾膜放置入 pH 值為 10 之碳酸鈉與碳酸氫鈉緩衝水溶液 100 mL 中水解；經過特定時間後，將經水解反應後的濾膜取出，以去離子水清洗多次。於暗室內，將濾膜浸置於 100 mL pH 值介於 3~4 的過碘酸鈉濃度 5.0 g/L 之水溶液中；經過特定時間後，將經過碘酸根反應後的濾膜取出，以去離子水清洗多次。續浸置於 100 mL 含 0.70g 氫氯化脛胺、0.34g 氫氧化鈉與 0.70g 磷酸二氫鉀之水溶液中；經過特定時間後，以去離子水清洗濾膜。

(三) 濾膜醛基含量測定

將經過碘酸根氧化之濾膜於室溫下，浸置於 100 mL 之 Benedict 水溶液中，靜置至少四週或以上。取反應後 Benedict

水溶液之上層液 10 mL，加入 0.15 M 磷酸水溶液 40 mL 及約 0.5 g 之碘化鉀固體，續以濃度 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 或 $5.0 \times 10^{-4}\text{M}$ 之硫代硫酸鈉水溶液滴定；至溶液呈現淡黃色，加入數滴澱粉指示劑，再續以硫代硫酸鈉水溶液滴定至藍黑色變成無色 [20,38]。Benedict 水溶液之配製方式有兩種方式：(1) 將含 3.46 g 五個結晶水硫酸銅水溶液 20 mL，徐徐加入攪拌中之 80 mL 含 10.0 g 碳酸鈉與 17.3g 檸檬酸鈉水溶液，再以去離子水稀釋 40 倍[3,5]；(2) 將含 0.1 g 五個結晶水硫酸銅水溶液 20 mL，徐徐加入攪拌中之 250mL 含 36.0g 碳酸鈉與 9.6g 檸檬酸鈉水溶液中，再加去離子水至總體積為 300 mL。

(四) 重金屬離子吸附實驗

1. 平衡吸附

將改質濾膜置於含一定濃度之重金屬離子 100 mL 水溶液一天，使金屬離子與濾膜達成吸附平衡。將濾膜取出後，取 15 mL 經吸附之水溶液，經適當 pH 值調整，加入一定體積之指示劑，以 EDTA 水溶液滴定至終點顏色出現。滴定二價銅離子與鎳離子使用紅紫尿酸銨指示劑，終點顏色變化由橙色轉變為酒紅色。滴定鋅離子與鉛離子，先加入 pH 值為 10 之氨水-氯化銨緩衝溶液 2 毫升與數滴卡瑪琪指示劑，終點顏色變化由酒紅色轉變為藍色。

2. 直流式過濾吸附

將改質濾膜置於磁性過濾裝置 (Gelman 直徑 47 mm) 上，並將濾膜周圍修剪，以符合過濾器尺寸，以提高真空度。磁性過濾裝置之有效過濾直徑為 35mm，過濾截面積為 9.62 cm^2 。將 10 mL 的重金屬離子水溶液倒入過濾裝置之容器內。開啓無油式真空幫浦 (ULVAC DTC60) 進行真空過濾，紀錄 10 mL 通過所需時間。過濾後停止真空幫浦，將過濾後之重金屬離子水溶液倒入燒杯中，適當 pH 值調整，加入一定體積之指示劑，以 EDTA 水溶液滴定至終點顏色出現。使用之指示劑與前述平衡吸附實驗相同。

四、結果與討論

(一) 濾膜之醛基與脛基含量

將經過碘酸根氧化之濾膜，浸置於 Benedict 水溶液中，濾膜表面有黃色氧化亞銅析出或沉降之現象。水溶液顏色則由淺靛藍色漸轉為淡綠色，此係因氧化亞銅微粒懸浮於溶液所造成之現象。表 1 臚列出利用硫代硫酸鈉水溶液滴定法測定反應後 Benedict 水溶液所得之每片濾膜醛基含量與濾膜單位面積之醛基含量 (濾膜截面積為 17.3 cm^2)。每片濾膜醛

基平均含量為 1.4×10^{-5} mol，單位面積之醛基平均含量為 7.9×10^{-7} mol/cm²，每克濾膜醛基平均含量為 9.3×10^{-5} mol/g。比較表 1 之實驗條件與所得濾膜醛基含量、濾膜孔隙大小及過碘酸根氧化反應天數對改質濾膜醛基含量並無明顯關聯。

經胺將醛基置換為肟基之席夫置換反應的產率約 50%[4]，由表 1 所得每片濾膜醛基平均含量，可估計經經胺置換反應後，每片濾膜肟基含量為 7.0×10^{-6} mol，單位面積濾膜之肟基含量為 3.95×10^{-7} mol/cm²，每克濾膜之肟基含量為 4.7×10^{-5} mol/g。對於直流式過濾實驗，因過濾面積為 9.62 cm^2 ，因此每片濾膜的過濾有效肟基含量為 3.8×10^{-6} mol。

表 1. 濾膜經過碘酸根水溶液氧化後之醛基含量

濾膜型號	緩衝溶液水解反應時間(天)	過碘酸根氧化反應時間(天)	每片濾膜醛基含量(mol)	單位面積濾膜醛基含量(mol/cm ²)	每克濾膜醛基含量(mol/g)
GN-6	1	1	1.1×10^{-5}	6.3×10^{-7}	7.3×10^{-5}
GN-6	2	2	6.7×10^{-6}	3.8×10^{-7}	4.5×10^{-5}
GN-6	2	2	2.9×10^{-5}	16.7×10^{-7}	1.9×10^{-4}
GN-4	1	1	7.1×10^{-6}	4.1×10^{-7}	4.7×10^{-5}
GN-4	1	1	1.5×10^{-5}	8.6×10^{-7}	1.0×10^{-5}
平均值			1.4×10^{-5}	7.9×10^{-7}	9.3×10^{-5}

表 2. 改質濾膜對鎳離子水溶液之平衡吸附量

Ni ²⁺ 初濃度 C ₀ (mg/L)	pH 值	Pa (%)	W _p (mg/片)	W _m (mol/g)	W _a (mg/cm ²)
50	5.7	36.7	1.84	2.08×10^{-4}	0.106
100	5.6	37.7	3.77	4.28×10^{-4}	0.218
200	5.5	49.5	9.90	1.12×10^{-3}	0.572

表 3. 改質濾膜對鉛離子水溶液之平衡吸附量

Pb ²⁺ 初濃度 C ₀ (mg/L)	pH 值	Pa (%)	W _p (mg/片)	W _m (mol/g)	W _a (mg/cm ²)
50	4.7	75.5	3.78	1.21×10^{-4}	0.218
100	4.3	77.6	7.76	2.50×10^{-4}	0.449
200	4.3	77.0	15.40	4.95×10^{-4}	0.890

表 4. 改質濾膜對鋅離子水溶液之平衡吸附量

Zn ²⁺ 初濃度 C ₀ (mg/L)	pH 值	Pa (%)	W _p (mg/片)	W _m (mol/g)	W _a (mg/cm ²)
50	5.6	76.8	3.84	3.91×10^{-4}	0.222
100	5.5	72.9	7.29	7.43×10^{-4}	0.421
200	5.4	75.4	15.08	1.54×10^{-3}	0.872

表 5. 改質濾膜對二價銅離子水溶液之平衡吸附量

Cu ²⁺ 初濃度 C ₀ (mg/L)	pH 值	Pa (%)	W _p (mg/片)	W _m (mol/g)	W _a (mg/cm ²)
50	4.8	49.2	2.46	2.58×10^{-4}	0.142
100	4.7	54.1	5.41	5.68×10^{-4}	0.313
200	4.6	32.2	6.44	6.76×10^{-4}	0.372

(二) 重金屬離子平衡吸附

改質濾膜對不同初濃度的鎳離子、鉛離子、鋅離子、二價銅離子水溶液之平衡吸附量分別羅列於表 2、表 3、表 4、及表 5。所用濾膜型號為 GN-6、改質條件為水解反應時間 1 天，過碘酸根氧化反應時間 2 天，席夫置換反應時間 2 天。上述表中所使用之各項符號包括改質濾膜自水中吸附重金屬離子含量百分比 Pa，每片濾膜平衡吸附重金屬離子量 W_p，每克濾膜平衡吸附重金屬離子量 W_m，單位面積濾膜平衡吸附重金屬離子量 W_a，係利用下列公式計算而得[3,5]：

$$P_a = (C_0 - C_e) \times 100 \% / C_0 \quad (1)$$

$$W_p = P_a \times C_0 \times V \quad (2)$$

$$W_m = W_p / W \quad (3)$$

$$W_a = P_a \times C_0 \times V / A_m \quad (4)$$

其中 C₀ 為水溶液之重金屬離子初濃度，C_e 為吸附平衡時水溶液之重金屬離子濃度，A_m 代表濾膜截面積 (17.35 cm^2)，W 為濾膜質量 (0.15 克)，V 為重金屬離子水溶液體積 (100 mL)。

表 2 所列改質濾膜對鎳離子平衡吸附量均大於前述每片改質濾膜肟基含量 (7.0×10^{-6} mol)，且鎳離子初濃度越高，改質濾膜的吸附量越大；相同現象亦見於鉛離子 (表 3)、鋅離子 (表 4) 與二價銅離子 (表 5)。以鎳離子初濃度 50 mg/L 為例，每片改質濾膜之鎳離子平衡吸附量為 1.84mg (即 3.13×10^{-5} mol)，約為肟基含量的 4.5 倍，相差約 2.4×10^{-5} mol。因此，除肟基錯合鍵結鎳離子外，改質濾膜對鎳離子平衡吸附主要經由羧酸基的離子交換及誘導異性電荷相吸機制。羧酸基為表面改質過程所使用氧化劑過碘酸根以及產物碘酸根，與濾膜發生次反應的產物[4,25]。這些次反應包括將醛基氧化成爲親水性之羧酸基以及一級羥基先被氧化成爲醛基，並續而被氧化成爲羧酸基[25,27,31]。羧酸基雖

可以離子交換機制增加改質濾膜對鎳離子的吸附量，但鎳離子較易受水溶液電解質濃度增加而自羧酸基脫附。除了離子交換機制，羧酸基與其他未反應的醛基及羥基，若與脲基在空間相鄰，羧酸基、醛基與羥基能與脲基共同錯合鍵結重金屬離子包括鎳離子[8,30,33]。

比較表 2、表 3、表 4 及表 5 所列每克改質濾膜對四種重金屬離子的平衡吸附量 W_m ，改質濾膜對單一重金屬離子的平衡吸附量大小次序為 $Zn^{2+} > Cu^{2+} \geq Ni^{2+} > Pb^{2+}$ 。將表 2、表 3、表 4 及表 5 的平衡吸附量 W_m ，以式 (5) 之弗朗依德里希等溫方程式 (Freundlich isotherm equation) 描述此四種重金屬離子之吸附行為[17,27,34]:

$$W_m = K \times C_e^{1/n} \quad (5)$$

其中參數 K 與 n 為特性常數，迴歸分析所得之參數值列於表 6。

表 7、表 8、表 9 及表 10 分別羅列含脲基之改質吸附材每克對四種不同重金屬離子水溶液之平衡吸附量文獻值。本研究所得鎳離子、鉛離子與鋅離子的平衡吸附量均高於大部分文獻值；而本研究所得二價銅離子平衡吸附量則與大部分文獻值接近。相對於其他改質吸附材，改質混酯纖維素濾膜除以脲基錯合鍵結重金屬離子，亦經由羧酸基的離子交換以及誘導異性電荷相吸機制吸附重金屬離子，因此所得平衡吸附量高於大部分文獻值。

表 6. 重金屬離子吸附之弗朗依德里希等溫參數

重金屬離子	K (mol ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	1/n
Ni ²⁺	8.97	1.427
Pb ²⁺	3.74	1.059
Zn ²⁺	1.19	0.934
Cu ²⁺	1.88×10 ⁻²	0.524

表 7. 含脲基之改質吸附材對鎳離子之平衡吸附量

Ni ²⁺ 初濃度	pH 值	改質之吸附材名稱	吸附材用量 (g)	Ni ²⁺ 吸附量 (mg/g)	文獻
50-200 mg/L	5.6	混酯纖維素微孔濾膜 (mixed esters cellulose)	0.15	12.2-66.0	本研究
0.01 mol/L	4.5	聚氯甲基苯乙烯 (chloromethylated polystyrene)	4.0 g/L	6.46	12
0.01 mol/L	4.7	聚并咪唑 (polybenzimidazol)	10-50 g/L	12.0	13
0.01 mol/L	5.0	苯乙烯與二乙烯苯共聚 poly(styrene-co-divinylbenzene)	0.10	14.1	40
	6.0			26.4	
10 ppm	7.84	柳酸脲與甲醛共聚 poly(salicylaldehyde-co-formaldehyde)	0.10	1.88	39
0.5 mol/L		澱粉 (Starch)	2.0	2.12	26
533 mg/L	6.0	柳酸脲聚合物 poly(salicylaldehyde 3,5-diylmethylene)	0.5	5.0	16
40 mg/L		氧化矽 (silica)	2.0	1.6	14

表 8. 含脲基之改質吸附材對鉛離子之平衡吸附量

Pb ²⁺ 初濃度	pH 值	改質之吸附材名稱	吸附材用量 (g)	Pb ²⁺ 吸附量 (mg/g)	文獻
50-200 mg/L	4.3	混酯纖維素微孔濾膜 (mixed esters cellulose)	0.15	25.2-102.7	本研究
10 ppm	6.7	柳酸脲與甲醛共聚 poly(salicylaldehyde-co-formaldehyde)	0.10	0.88	39
0.5 mol/L		澱粉 (Starch)	2.0	9.65	26
40 mg/L		氧化矽 (silica)	2.0	1.4	14

表 9. 含脲基之改質吸附材對鋅離子之平衡吸附量

Zn ²⁺ 初濃度	pH 值	改質之吸附材名稱	吸附材用量 (g)	Zn ²⁺ 吸附量 (mg/g)	文獻
50-200 mg/L	5.5	混酯纖維素微孔濾膜 (mixed esters cellulose)	0.15	25.6-101	本研究
0.01 mol/L	5.2	聚氯甲基苯乙烯 (chloromethylated polystyrene)	4.0 g/L	47.7	12
0.01 mol/L	5.1	聚并咪唑 (polybenzimidazol)	10-50 g/L	~0	13
0.01 mol/L	5.0	苯乙烯與二乙烯苯共聚物 poly(styrene-co-divinylbenzene)	0.10	4.58	40
	6.0			13.1	
10 ppm	7.6	柳酸脲與甲醛共聚物 poly(salicylaldehyde-co-formaldehyde)	0.10	1.76	39
0.5 mol/L		澱粉 (Starch)	2.0	1.46	26
533 mg/L	6.0	柳酸脲聚合物 poly(salicylaldehyde 3,5-diylmethylene)	0.5	20	16

表 10. 含肱基之改質吸附材對二價銅離子之平衡吸附量

Cu ²⁺ 初濃度	pH 值	改質之吸附材名稱	吸附材用量 (g)	Cu ²⁺ 吸附量 (mg/g)	文獻
50-200 mg/L	4.7	混酯纖維素微孔濾膜 (mixed esters cellulose)	0.15	16.4-42.9	本研究
0.01 mol/L	4.6	聚氯甲基苯乙炔 (chloromethylated polystyrene)	4.0 g/L	79.4	12
0.01 mol/L	4.7	聚并咪唑 (polybenzimidazol)	10-50 g/L	25.0	13
0.01 mol/L	5.0	苯乙烯與二乙烯苯共聚 poly(styrene-co-divinylbenzene)	0.1	61.6	40
	6.0			63.5	
10 ppm	7.2	柳酸肱與甲醛共聚物 poly(salicylaldehyde-co-formaldehyde)	0.1	1.7	39
0.5 mol/L		澱粉 (Starch)	2.0	11.8	26
533 mg/L	6.0	柳酸肱聚合物 poly(salicylaldehyde 3,5-diylmethylene)	0.5	56	16
40 mg/L		氧化矽 (silica)	2.0	38.1	14

(三) 重金屬離子直流式過濾吸附

本研究直流式吸附實驗所用濾膜型號為 GN-6，改質條件為水解反應時間 3 天，過碘酸根氧化反應時間 3 天，席夫置換反應時間 1 天。表 11 羅列改質濾膜對 30 mg/L 鎳離子水溶液之直流式過濾吸附量，平均過濾流速為 1.49 cm/min。改質濾膜對鎳離子的吸附量變化過程，如圖 1 所示。圖 1 顯示過濾前 30mL 水溶液時，改質濾膜的鎳離子吸附增加量較大，但後續過濾，吸附增加量有限，鎳離子吸附量漸呈穩定。其次過濾 50 mL 水溶液所得鎳離子累積吸附量 (5.68×10^{-6} mol) 略高於過濾有效肱基含量 (3.8×10^{-6} mol)。造成此現象應係表面改質濾膜為多孔且比表面積大的薄反應床，過濾過程中水溶液經濾膜孔隙流動傳輸，使鎳離子與改質濾膜產生化學反應 (包括肱基錯合鍵結、離子交換等) 成為速率決定步驟 (rate-determining step)。因鎳離子與許多肱基化合物的錯合鍵結反應平衡常數相當大 [19,21]，圖 1 中改質濾膜吸附鎳離子的主要機制應為肱基錯合鍵結反應，且以一個肱基錯合鍵結一個鎳離子：過濾前 30mL 水溶液，濾膜的大部分肱基與鎳離子錯合鍵結，後續過濾則吸附量漸呈現定值。其他機制如羧酸基的離子交換，因反應速率相對較緩慢 [27,28]，於直流式過濾過程對鎳離子的吸附並不顯著。比較直流式過濾吸附 (表 11) 與吸附反應時間達一天的平衡吸附 (表 2)，兩種方式的鎳離子吸附量與主要吸附機制明顯不同。

設肱基錯合鍵結反應吸附鎳離子為一級 (first order) 化學反應。以式 (6) 之一級反應動力學方程式 [23,34] 分析表 11 中過濾最初 10 mL 吸附量數據：

$$\log_{10}(Q_0/Q) = k \times t / 2.303 \quad (6)$$

表 11. 以改質濾膜過濾 30mg/L 鎳離子水溶液之吸附量

累積過濾體積 (mL)	每次過濾之 Ni ²⁺ 吸附量 (mol)	累積之 Ni ²⁺ 吸附量 (mol)
10	2.04×10^{-6}	2.04×10^{-6}
20	1.36×10^{-6}	3.41×10^{-6}
30	1.53×10^{-6}	4.94×10^{-6}
40	7.38×10^{-7}	5.68×10^{-6}
50	-	5.68×10^{-6}

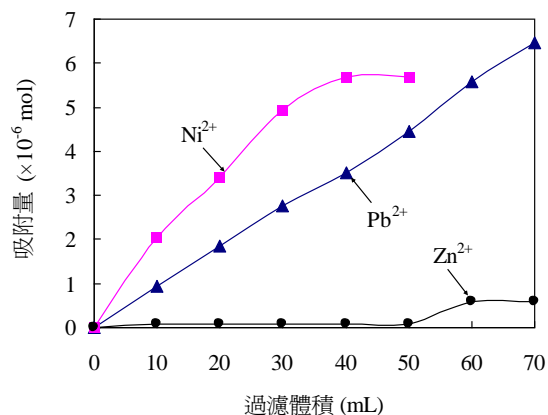


圖 1. 改質濾膜過濾鎳、鉛與鋅離子水溶液之吸附量變化

其中 Q_0 為吸附前水溶液的鎳離子量 (5.11×10^{-6} mol) 或濃度， Q 為過濾最初 10mL 後水溶液殘留鎳離子量 (3.07×10^{-6} mol) 或濃度，反應時間 t 等於過濾最初 10mL 水溶液所需時間 (41.9 sec)。因此鎳離子與肱基錯合鍵結之一級反應速率常數 k 為 $1.22 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ，如表 12 所示。利用求得的一級反應速率常數與式 (6)，計算過濾 50 mL 的累積鎳離子吸附量為 4.71×10^{-6} mol，僅低於實驗值 (5.68×10^{-6} mol) 約 17%。因此，反應動力學分析亦建議在過濾過程中，改質濾膜吸附鎳離子之主要機制為肱基錯合鍵結反應。

表 12. 直流式過濾吸附重金屬離子之一級反應動力學分析

重金屬離子	吸附前溶液的重金屬離子量 Q_0 (mol)	過濾吸附後溶液殘留重金屬離子量 Q (mol)	反應時間 t (sec)	一級反應速率常數 k (sec^{-1})
Ni^{2+}	5.11×10^{-6}	3.07×10^{-6}	41.9	1.22×10^{-2}
Pb^{2+}	3.62×10^{-6}	2.69×10^{-6}	12.0	2.49×10^{-2}
Zn^{2+}	4.59×10^{-6}	4.51×10^{-6}	120	1.42×10^{-4}
Cu^{2+}	3.94×10^{-6}	2.66×10^{-6}	122	3.22×10^{-3}

改質濾膜對 75 mg/L 鉛離子水溶液之直流式過濾吸附量羅列於表 13，平均過濾流速為 5.20 cm/min。圖 1 比較鉛離子與鎳離子之直流式過濾吸附量變化過程：鉛離子過濾吸附量隨過濾體積增加而遞增，但無出現類似鎳離子吸附呈穩定現象；過濾 70 mL 所得改質濾膜之鉛離子累積吸附量 (6.46×10^{-6} mol) 高於過濾有效脞基含量 (3.8×10^{-6} mol)。因此，改質濾膜於直流式過濾過程中，除以脞基錯合鍵結反應機制吸附鉛離子，離子交換與誘導異性電荷相吸機制亦參與於吸附鉛離子；亦即鉛離子極易進行離子交換及誘導異性電荷相吸機制而吸附於濾材[20,27,29,31]。

以式(6)之一級反應動力學方程式分析過濾最初 10 mL 鉛離子水溶液之吸附量數據(臚列表 12)，可得鉛離子吸附之一級反應速率常數 k 為 $2.49 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ 。利用求得的一級反應速率常數與式(6)，計算過濾 70 mL 的累積鎳離子吸附量為 3.17×10^{-6} mol，與實驗值 (6.46×10^{-6} mol) 之差異百分比約 51%。此較大差異亦建議，除了脞基錯合鍵結反應機制，離子交換及誘導異性電荷相吸機制在後續過濾過程中，顯著地參與吸附鉛離子。

改質濾膜對 30 mg/L 鋅離子水溶液 70 mL 之直流式過濾吸附量變化過程臚列於表 14，過濾平均流速為 0.52 cm/min。過濾 80 毫升所得累積鋅離子過濾吸附量 (7.0×10^{-7} mol) 僅為改質濾膜之過濾有效脞基含量 (3.8×10^{-6} mol) 的 20%，遠低於吸附時間達一天的鋅離子平衡吸附量(表 4)，亦少於鉛離子與鎳離子的過濾吸附量(圖 1)。改質濾膜對鎳離子與鉛離子因此具有較佳吸附選擇性；鋅離子過濾吸附量低可能肇因於鋅離子的價電子均成對而穩定，反應速率因此較慢或不反應。以式(6)之一級反應動力學方程式分析過濾最初 10 mL 鋅離子水溶液之吸附量數據，可得一級反應速率常數 k 為 $1.42 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ ，如表 12 所示。鋅離子的參種吸附機制之一級反應速率常數均應小於或等於此數值。

表 15 羅列改質濾膜在不同流速條件下，對 25 mg/L 的二價銅離子水溶液之直流式過濾吸附量，其中平均流速 5.2 cm/min 之直流式過濾所用的濾膜型號為 GN-6，濾膜改質條件如前所述。平均流速 0.51 cm/min 之直流式過濾所用濾膜型號則為 GN-4，改質條件則為水解反應時間 1 天，過碘酸根氧化反應時間 1 天，席夫置換反應時間 1 天。圖 2 比較這兩種不同流速的直流式過濾所得二價銅離子累積吸附量變化，在流速 0.51 cm/min 的條件下，改質濾膜過濾 40 毫升對二價銅離子之累積吸附量約為流速為 5.2 cm/min 之過濾累積吸附量的 2.5 倍。因此，利用改質濾膜以直流式過濾吸附二價銅離子的流速不宜過快。

表 13. 以改質濾膜過濾 75mg/L 鉛離子水溶液之吸附量

累積過濾體積 (mL)	每次過濾之 Pb^{2+} 吸附量 (mol)	累積之 Pb^{2+} 吸附量 (mol)
10	9.37×10^{-7}	9.37×10^{-7}
20	9.05×10^{-7}	1.84×10^{-6}
30	9.05×10^{-7}	2.75×10^{-6}
40	7.76×10^{-7}	3.52×10^{-6}
50	9.37×10^{-7}	4.46×10^{-6}
60	1.13×10^{-6}	5.59×10^{-6}
70	8.72×10^{-7}	6.46×10^{-6}

表 14. 以改質濾膜過濾 30mg/L 鋅離子水溶液之吸附量

累積過濾體積 (mL)	每次過濾之 Zn^{2+} 吸附量 (mol)	累積之 Zn^{2+} 吸附量 (mol)
10	7.77×10^{-8}	7.77×10^{-8}
20	-	7.77×10^{-8}
30	-	7.77×10^{-8}
40	-	7.77×10^{-8}
50	-	7.77×10^{-8}
60	5.05×10^{-7}	5.83×10^{-7}
70	-	5.83×10^{-7}
80	1.17×10^{-7}	7.00×10^{-7}

表 15. 以改質濾膜過濾 25mg/L 二價銅離子水溶液之吸附量

累積過濾體積 (mL)	流速 0.51 cm/min		流速 5.2 cm/min	
	每次過濾之 Cu^{2+} 吸附量 (mol)	累積之 Cu^{2+} 吸附量 (mol)	每次過濾之 Cu^{2+} 吸附量 (mol)	累積之 Cu^{2+} 吸附量 (mol)
10	1.28×10^{-6}	1.28×10^{-6}	8.44×10^{-7}	8.44×10^{-7}
20	2.29×10^{-6}	3.57×10^{-6}	1.87×10^{-7}	1.03×10^{-6}
30	8.24×10^{-7}	4.39×10^{-6}	8.44×10^{-7}	1.87×10^{-6}
40	2.44×10^{-7}	4.64×10^{-6}	-	1.87×10^{-6}
50	2.74×10^{-7}	4.91×10^{-6}		

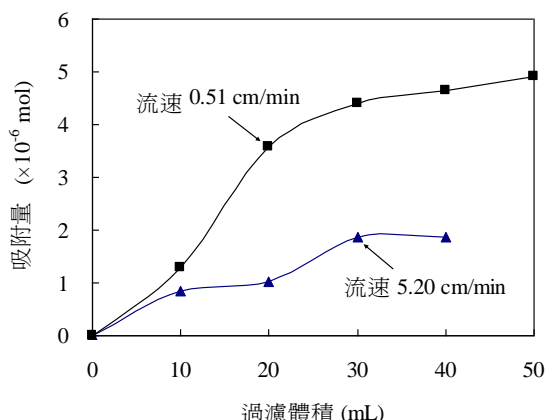


圖 2. 改質濾膜在不同流速過濾二價銅離子水溶液之吸附量

以流速 0.51 cm/min 過濾 50mL 水溶液所得吸附二價銅離子累積吸附量 (4.91×10^{-6} mol) 與改質濾膜之過濾有效脞基含量 (3.8×10^{-6} mol) 相近；且過濾前 30mL 水溶液，吸附量明顯增加，但後續過濾，吸附增加量則有限（漸呈穩定），如圖 2 所示。此種吸附變化趨勢亦見於鎳離子（表 11 與圖 1），由於脞基化合物對二價銅離子之錯合鍵結反應平衡常數相當大[19,21]，因此直流式過濾吸附二價銅離子的主要機制應係以脞基錯合鍵結二價銅離子，且以一個脞基錯合鍵結一個二價銅離子。當大部分脞基已與二價銅離子錯合鍵結，吸附量則漸呈現為定值。利用式 (6) 之一級反應動力學方程式分析過濾最初 10 mL 二價銅離子水溶液之吸附量數據，可得二價銅離子與脞基錯合鍵結之一級反應速率常數 k 為 $3.22 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ ，如表 12 所示。利用求得的一級反應速率常數與式 (6)，計算過濾 50 mL 的累積二價銅離子吸附量為 3.39×10^{-6} mol，低於實驗值 (4.91×10^{-6} mol) 約 30%。因此，於過濾過程中，改質濾膜吸附二價銅離子仍以脞基錯合鍵結反應為主要機制。

若以改質濾膜直流式過濾含多種相同莫耳體積濃度的重金屬離子的水溶液，在適宜的流速下，改質濾膜對重金屬離子的選擇性可由表 12 之一級反應速率常數 k 決定。比較四種重金屬離子之一級反應速率常數，改質濾膜對四種重金屬離子之吸附選擇性次序為 $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。

五、結論

市售混酯纖維素微孔濾膜經化學反應改質，將醋酸纖維素表面結構之乙醯基與羥基轉換成為能與重金屬離子產生錯合鍵結反應之脞基。改質濾膜經化學定量分析，每片濾膜

的脞基含量估計為 7.0×10^{-5} mol。利用平衡吸附與直流式過濾兩種方式測定改質濾膜對四種常存於工業廢水中的重金屬離子的吸附效果；四種重金屬離子包括鎳、鉛、鋅與二價銅離子。反應時間為一天的平衡吸附實驗結果顯示，改質濾膜對四種重金屬離子之吸附量均數倍於脞基含量，改質濾膜因此除以脞基錯合鍵結重金屬離子，主要係經由羧酸基的離子交換及誘導異性電荷相吸機制吸附重金屬離子。直流式過濾實驗結果則顯示，改質濾膜對鎳離子與二價銅離子之吸附量與脞基含量相近，且二者均產生吸附呈定值之現象，因此改質濾膜係主要以脞基錯合鍵結反應吸附鎳離子與二價銅離子。改質濾膜對鉛離子的吸附量隨過濾體積增加而上升且無呈定值現象，吸附機制除以脞基錯合鍵結反應，亦包括離子交換及誘導異性電荷相吸。而改質濾膜對鋅離子的吸附量遠低於濾膜脞基含量，代表鋅離子與脞基錯合鍵結、離子交換及誘導異性電荷相吸機制的反應速率較緩慢。

參考文獻

1. 王姮娟、蔡士昌 (民 103)，重金屬廢水處理技術 (上)，台灣環保產業雙月刊，26，16-18。
2. 王姮娟、蔡士昌 (民 103)，重金屬廢水處理技術 (下)，台灣環保產業雙月刊，27，17-19。
3. 余慶仁 (民 99)，表面改質之醋酸纖維素微孔濾膜吸附廢水中之二價銅離子，技術學刊，25(4)，269-276。
4. 余慶仁，吳庭年 (民 104)，表面結構脞基化之微結晶纖維素吸附水中之鐵離子，理工研究國際期刊，5(3)，1-13。
5. 黃冠雄、黃俊嘉、郭原宏、梅王昱廷、林佑儒、余慶仁 (民 100)，表面結構脞基化之混酯纖維素微孔濾膜吸附廢水中之二價銅離子，中華民國環境工程學會 2011 廢水處理技術研討會，臺南市。
6. 經濟部工業局 (民 83)，印刷電路板製造業水污染防治技術，頁 33-39，中技社，台北市，台灣。
7. 經濟部工業局 (民 85)，電鍍業廢棄物資源化案例彙編，頁 11-17，中技社，台北市，台灣。
8. Alexandratos, S. D. and D. W. Crick (1996) Polymer-supported reagents: application to separation science. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(3), 635-644.
9. Bhattaharyya, D., J. A. Hestekin, P. Brushaber, L. Cullen,

- L. G. Bachas and S.K. Sikdar (1998) Novel poly-glutamic acid functionalized microfiltration membranes for sorption of heavy metals at high capacity. *Journal of Membrane Science*, 141(1), 121-135.
10. Bien, J., G. C. Lane and M. R. Oberholzer (2004) Removal of metals from process streams: methodologies and applications. In: *Organometallics in Process Chemistry*, R. Larsen Ed. Springer, Berlin-Heidelberg.
 11. Bikales, N. M. and L. Segal, Eds. (1971) *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Part V, Wiley, New York, NY.
 12. Chanda, M. and G. L. Rempel (1993) Selective sorption of ferric ion onto crosslinked poly(vinyl benzaldoxime). *Reactive Polymer*, 19(3), 201-212.
 13. Chanda, M. and G. L. Rempel (1989) Polybenzimidazole resin-based new chelating agents. uranyl and ferric ion selectivity of resins with anchored dimethylglyoxime. *Reactive Polymer*, 11(1), 165-176.
 14. Cooper, C., Y. S. Lin and M. Gonzalez (2003) Synthesis and characterization of LIX-84 noncovalently bound silica sorbents for metal-ion recovery. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (6), pp 1253-1260.
 15. Dojlido, J. and G. A. Best (1993) *Chemistry of Water and Water Pollution*, Ellis Horwood Limited, London.
 16. Ebraheem K. A. K. and S. T. Hamdi (1997) Synthesis and properties of a copper selective chelating resin containing a salicylaldoxime group. *Reactive and Functional Polymers*, 34(1), 5-10.
 17. Febrianto, J., A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati and S. Ismadji (2009) Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 616-645.
 18. Gilbert, R. D. Ed. (1994) *Cellulosic Polymers, Blends and Composites*, Hanser Publisher, Munich, Germany.
 19. Hogfeldt, E. and A. E. Martell (1971) *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, Supplement No. 1, the Chemical Society, London.
 20. Kolthoff, I. M., E. B. Sandall, E. J. Meehan and S. Bruckenstein (1969) *Quantitative Chemical Analysis*, 4th Ed., Macmillian, London.
 21. Martell, A. E. and R. M. Smith (1989) *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, NY.
 22. Matsuura, T. (1994) *Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes*, CRC Press, Boca Raton, Florida.
 23. Matsuzuru, H. and Y. Wadachi (1975) Kinetics of ion exchange in the chelating resin Dowex A-1. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 48(12), 3456-3459.
 24. O'Connell, D. W., C. Birkinshaw and T. F. O'Dwyer (2008) Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review, *Bioresource Technology*, 99(15), 6709-6724.
 25. Painter, T. J. (1988) Control of depolymerization during the preparation of reduced dialdehyde cellulose. *Carbohydrate Research*, 179, 259-268.
 26. Para, A. (2004) Complexation of metal ions with dioxime of dialdehyde starch, *Carbohydrate Polymer*, 57(3), 277-283.
 27. Reddad, Z., C. Gerente, Y. Andres and P. Cloirec (2002) Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science and Technology*, 36(9), 2067-2073.
 28. Reddad, Z., C. Gerente, Y. Andres, M.-C. Ralet, J.-F. Thibault and P. Le Cloirec (2002) Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 49(1), 23-31.
 29. Ritchie, S. M. C., L. G. Bachas, T. Olin, S. K. Sikdar and D. Bhattacharyya (1999) Surface modification of silica- and cellulose-based microfiltration membranes with functional polyamino acid for heavy metal sorption. *Langmuir*, 15(19), 6346-6357.
 30. Sahni, S. K. and J. Reedijk (1984) Coordination chemistry of chelating resins and ion exchangers. *Coordination Chemistry Reviews*, 59, 1-139.
 31. Saito, T. and A. Isogai (2005) Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers*, 61(2), 183-190.
 32. Saito, K., M. Ito, H. Yamagishi, S. Furusaki, T. Sugo and J. Okamoto (1989) Novel hollow fiber membrane for the removal of metal ion during permeation: preparation by radiation-induced cografiting of a crosslinking agent with reactive monomer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28(12), 1808-1812.
 33. Saliba R., H. Gauthier, R. Gauthier and M. Petit-Ramel (2000) Adsorption of copper(II) and chromium(III) ions onto amidoximated cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 75(13), 1624-1631.
 34. Sawyer, C. N., P. McCarty and G. Parkin (2002) *Chemistry*

- for Environmental Engineering and Science*, 5th Ed., McGraw-Hill, Boston, MA.
35. Shriner, R. L., R. C. Fuson, D. Y. Curtin and T. C. Morrill (1980) *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 6th Ed., 172, John Wiley and Sons, New York.
36. Sikdar, S. K., J. Burckle and J. Rogut (2001) Separation methods for environmental technologies. *Environmental Progress*, 20(1), 1-11.
37. Singh, R. B., B. S. Garg and R. P. Singh (1979) Oximes as spectrophotometric reagents-a review. *Talanta*, 26(6), 425-444.
38. Skoog, D. A. and D. M. West (1982) *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 4th Ed., Saunder College, Philadelphia, PA.
39. Srivastava, S. and G. N. Rao (1990) Separation of palladium(II) from transition elements by using an ion-exchange salicyaldoxime-formaldehyde resin. *Analyst*, 115(12), 1607-1609.
40. Sugii, A., N. Ogawa and H. Hashizume (1979) Synthesis and properties of a new chelating resin containing the oxime group. *Talanta*, 26(3), 189-192.
41. Toyomoto, K. and A. Higuchi (1992) Microfiltration and ultrafiltration. In: *Membrane Science and Technology*, Y. Osada and T. Nakagawa Eds. Marcel Dekker, New York, NY.

收件：104.09.01 修正：104.09.17 接受：104.12.06