

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

污水污泥無害化、能源化及資材化整合研究計畫--子計畫 二：人工吸附劑處理污水污泥重金屬之研究(I) 研究成果報告(完整版)

計畫類別：整合型
計畫編號：NSC 96-2621-Z-216-001-
執行期間：96年08月01日至97年07月31日
執行單位：中華大學土木與工程資訊學系

計畫主持人：詹武忠

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：何淑娟
碩士班研究生-兼任助理人員：郭宏修
碩士班研究生-兼任助理人員：張仕政
碩士班研究生-兼任助理人員：陳盈智
碩士班研究生-兼任助理人員：鄭嘉緯
碩士班研究生-兼任助理人員：吳宇濤
碩士班研究生-兼任助理人員：賴彥辰

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中華民國 97 年 10 月 28 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

污水污泥無害化、能源化及資材化整合研究計畫-子計畫二： 人工吸附劑處理污水污泥重金屬之研究

(Studies on the heavy metals in sewage sludge adsorbed by the synthetic adsorbent)

計畫類別： 整合型計畫

計畫編號： NSC 96-2621-Z-216-001

執行期間： 96 年 8 月 1 日 至 97 年 7 月 31 日

計畫主持人：詹武忠 教授

計畫參與人員：張仕政、何淑娟、郭宏修、陳盈智
鄭嘉緯、吳宇濤、賴彥辰

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：完整報告

執行單位：中華大學土木與工程資訊學系

中 華 民 國 97 年 10 月 26 日

目 錄

第一章 緒 論	5
第二章 文獻回顧	7
2-1 動態吸附	7
2-2 靜態吸附	8
第三章 實驗部分	11
3-1 藥品及材料	11
3-2 吸附劑合成	11
3-2-1 交連反應	11
3-2-2 胺化反應	11
3-2-3 磷酸化反應	12
3-3 吸附試驗	13
3-4 儀器設備	14
第四章 結果與討論	15
4-1 動態吸附	16
4-1-1 吸附液起始 pH 值的影響	16
4-1-2 吸附液起始濃度的影響	17
4-1-3 吸附溫度的影響	17
4-2 靜態吸附	19
4-2-1 吸附液起始 pH 值的影響	19
4-2-2 吸附液起始濃度的影響	20
4-2-3 吸附溫度的影響	20
第五章 結 論	22
參考文獻	24
表圖	25

摘要

本研究是以玉米粒經交連、三級胺及磷酸鹽反應製成帶陽電性三級胺基和陰電性磷酸基之水不溶性玉米粒，探討 Cr(VI)與吸附劑的擴散吸附行為受吸附液起始 pH 值、起始濃度和吸附溫度的影響，實驗結果發現 Cr(VI)在吸附液 pH 值為 4 和 10 時，分別以 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} 離子型態進行擴散吸附。在相同的起始濃度，吸附液起始 pH 值為 4 的短時間和長時間擴散係數(D_1 和 D_2)皆較起始 pH 值為 10 的大，這表示 HCrO_4^- 的擴散速率較 CrO_4^{2-} 的快。而短時間擴散係數(D_1)與長時間擴散係數(D_2)皆隨起始濃度增加而減少。吸附液起始 pH 值為 4 和 10 的 D_1 隨吸附溫度增加而增加，這是由於吸附溫度增加時，會使吸附劑表面的邊界層厚度減少，而起始 pH 值為 4 和 10 的 D_2 隨吸附溫度增加而減少，這是由於吸附溫度增加，使得在吸附初期就有更多 Cr(VI)離子被吸附於吸附劑表面上，因此 Cr(VI)離子要往更深層移動所受到的阻礙及牽制越大。短時間及長時間的擴散活化能皆隨起始濃度增加而增加，這表示當起始濃度愈高時，被吸附物在短時間及長時間的擴散程序受到的阻礙及干擾越大，因此 E_d 值隨起始濃度增加而增加。對同一吸附液起始濃度，Cr(VI)的去除率會隨吸附液起始 pH 值和吸附溫度的增加而減少，且在高起始濃度，去除率受吸附溫度的影響較大。在同一吸附液起始 pH 值，Cr(VI)的去除率則會隨起始濃度和吸附溫度的增加而減少，且在高起始 pH 值，去除率受吸附溫度的影響較大。吸附劑與 Cr(VI)離子的吸附行為符合 Langmuir 恆溫吸附模式，且為放熱程序。在吸附液起始 pH=4 和 10 的吸附熱(ΔH)分別為-5.79 和-1.86 KJ/mol，其最大極限吸附量則分別為 0.88~0.80 mmol/g 和 0.42~0.35 mmol/g 且皆隨吸附溫度的增加而減少。

關鍵詞: 人工吸附劑；重金屬離子；動態吸附；靜態吸附

ABSTRACT

This study investigates the effects of the initial concentration, initial pH value, and adsorption temperature on the adsorption behaviors between Cr(IV) ion with a highly water-insoluble amphoteric starch. It was found that the HCrO_4^- ion predominates at the $\text{pH} = 4$ and the CrO_4^{2-} ion predominates at the $\text{pH}=10$. The sorption process occurs in two stages: the external mass transport process occurs in the early stage and the intraparticle diffusion process occurs in the long-term stage. The diffusion coefficient in the early stage and long-term stage is designed as D_1 and D_2 , respectively. The values of D_1 and D_2 at $\text{pH}=4$ is greater than those at $\text{pH}=10$. The diffusion rate of HCrO_4^- ion is faster than that of CrO_4^{2-} ion. The values of D_1 and D_2 at $\text{pH}=4$ and 10 decrease with increasing initial concentration. The values of D_1 at $\text{pH}=4$ and 10 increase with increasing adsorption temperature; and however the values of D_2 at $\text{pH}=4$ and 10 decrease with increasing adsorption temperature. The E_d value of two processes increases with increasing initial concentration. The removal efficiency of Cr(IV) ion decreases with increasing initial pH and adsorption temperature for the same initial concentration. The removal efficiency of Cr(IV) ion decreases with increasing initial concentration and adsorption temperature for the same initial pH. The adsorption behaviors follow the Langmuir adsorption isotherm. The adsorption process is exothermic process.

Key words: synthetic adsorbent ; heavy metal ion ; dynamic adsorption ; static adsorption

第一章 緒論

由於下水道建設屬於重要的基礎公共建設，目前行政院為積極推動污水下水道建設，特將其納入「挑戰 2008-國家發展重點計畫」及「新十大建設」計畫中，在內政部營建署及各縣(市)政府極力的推動下，預期能加速台灣地區下水道的普及率，改善整體國民的生活品質。而在下水道逐漸普及的過程中，污泥量的產生勢必逐年的增加。根據文獻資料調查顯示，於民國 97 年底，預估污水下水道之用戶接管普及率將達 27.3%，到時每天所產生之都市生活污水量初估約 1,624,691m³，生活污水量約為 26,320 m³ (人口數以 23,000,000 人、用水量以 250 lpcd、污水轉換率為 0.9、地下水入滲量 15%、生活污水量以污水量之 1.62%計算之)⁽¹⁾；依此估算，全年污水處理廠產生之生活污水量將高達 960 萬噸，此污泥量超過一般廢棄物的產生，故如何進行生活污水的處理和污泥餅的回收再利用，必為未來重視之課題。

由於都市住宅區中混雜電鍍廠、噴漆廠等地下工廠，因而來自工廠的工業廢水未經管制，排入都市污水處理系統與家庭污水一併處理，使得都市污水處理廠之下水污泥有重金屬偏高之虞，以台北市污水廠污泥為例，污泥之重金屬含量為Hg (0.41-2.26 ppm)、Cd (5.64-7.67 ppm)、Ni (53.43-479 ppm)、As (3.60-10.82 ppm)、Pb (122-162ppm)、Cu (249-976 ppm)、Cr (68.9-380 ppm)、Zn (1009-1352 ppm)⁽²⁾。因此，污泥中重金屬含量將會是污泥資源化及永續發展的限制因子。針對污泥中重金屬進行分析與探討，以提高污泥的安全性與適用性，為各國極力發展廢棄物之管理目標。

將污泥中重金屬去除之方法有：以化學或生物方式將污泥中重金屬溶出，及添加特殊物質來改善重金屬的移動性等。污泥來源不同，則以萃取劑溶出重金屬之效果也有所不同，故需依污泥的性質選擇適當的萃取劑。以化學方式溶出污泥中重金屬法有：(a) 以酸溶出重金屬：將酸加入污泥中，破壞污泥中以各種形式穩定存在的重金屬，而使重金屬被溶出於上澄液中。酸的使用量依污泥的固體濃度、pH 值及溶出作用時間而定，其中以固體物濃度及pH 值為重金屬溶出之關鍵，作用時間越長，pH值及固體濃度越低，則溶出重金屬的效果越好。(b) 以EDTA溶出重金屬：EDTA(Ethylene diaminetetraacetic acid) 為具有六鈎配位基 (hexa dentate ligand) 之螯合劑，容易與重金屬以配位鍵結合而形成螯型錯合物，因EDTA與重金屬的複合具有選擇性，故重金屬在污泥中存在的形式不同，則重金屬的溶出率也有所不同。(c) 以NTA溶出重金屬：NTA(Nitrilotriacetic acid, 脛三醋酸)為具有四鈎配位基之螯合劑，容易與重金屬以配位鍵結合而形成螯型錯合物。由於NTA與重金屬的複合也具有選擇性，故重金屬

在污泥中存在形式會影響其溶出效率。以生物溶出重金屬法：生物溶出法（bioleaching）為利用硫氧化菌氧化及產生酸的能力，將重金屬從污泥中溶出，污泥中常有難溶的金屬硫化物，不易以酸萃取法溶出，若利用硫氧化菌則可以溶出以硫化物存在的重金屬。以添加劑改善污泥中重金屬的移動性法：下水污泥的重金屬若具有高移動性及溶出性，則以添加劑來穩定污泥中重金屬，例如添加高鹼度物質使污泥pH值上升，造成重金屬的溶出量下降⁽³⁾。添加黏土於下水污泥，降低銅、鎳、鋅及鉛的溶出量。⁽⁴⁾因沸石有很高之陽離子交換能力，故添加天然沸石可降低污泥中重金屬的溶出量。⁽⁵⁾

目前常使用於處理廢水重金屬的吸附劑有活性碳、活性礬土、生物吸附劑及離子交換樹脂等。本實驗室曾以自行合成之吸附劑進行水溶液中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 及酚類等有害物質的吸附研究⁽⁶⁻⁸⁾，實驗結果顯示，此玉米粒吸附劑對於重金屬離子和有機物的去除效率均可達 90~100%，此吸附劑同時具有離子交換和吸附功能，且此兩種去除機制不互相干擾影響。吸附劑去除金屬離子和有機物的去除機制分別為金屬離子與磷酸鹽的 Na^+ 行離子交換作用，而酚與三級胺的陽離子進行吸附作用。此吸附劑是利用天然玉米粒經交連、胺化與磷酸化等反應製成帶陽電性胺基和陰電性磷酸鈉鹽基的水不溶性兩性玉米粒。由於其為天然農產品，成本較一般合成吸附劑低廉便宜且吸附性質優，極具經濟價值。因此，本研究擬以自行合成之人工吸附劑處理污水污泥中重金屬，以達到污水污泥無害化之計畫目標，並探討此吸附劑與重金屬的吸附動力行為。

第二章 文獻回顧

現將有關吸附劑與水溶液中有機物或無機成分的吸附行為之相關文獻，分為動態和靜態吸附分述於下：

2-1 動態吸附

Itaya⁽⁹⁾等使用 MR resins 吸附劑吸附四種酚類，由動態吸附實驗結果得知，表面擴散係數(surface diffusivity D_s)遠大於孔隙擴散係數(pore-volume diffusivity D_p)，且數值隨著吸附量及吸附溫度的增加而增加， D_s 可以依 Arrhenius 方程式表示為： $D_s=D_{s0}\exp(-E_a/RT)$ ，式中 E_a 為表面擴散活化能， $E_a=\beta+\alpha E$ ，其中 β 為提供吸附劑的分子鏈形成至可容納被吸附分子空洞所需的能量(energy of hole-making)， αE 則為被吸附分子跳躍至洞內與吸附劑分子結合產生的能量(energy of jumping)。由實驗結果得知 β 值遠比 αE 值大，且 α 值與溫度無關，表示吸附劑的分子鏈形成孔洞所需的能量遠大於被吸附分子跳躍的能量。

Nassar⁽¹⁰⁾等利用 Amberlite IR-120 樹脂吸附甘蔗汁的甘氨酸(glycine)，研究結果指出，此吸附過程符合 Langmuir 和 Freundlich 恆溫吸附模式，樹脂對甘氨酸的最大吸附量隨吸附溫度的增加(25~90°C)而增加(55.6~64.5 mg/g)，這是由於吸附溫度增加，使樹脂內產生澎潤效應，因而可以容納更多胺基於孔隙中，增加了去除效果。吸附機制是由胺基與樹脂中的陰離子相互作用而形成。吸附速率常數與起始濃度的關係為 $k=0.367C_0^{0.632}$ 。吸附劑表面的邊界層厚度受甘氨酸起始濃度的影響不大，此厚度在吸附初期會隨著吸附溫度增加而減小，這是因為受熱傳送效應及快速攪拌的布朗寧運動影響。然而主要的吸附速率控制步驟為粒子內的擴散(intraparticle diffusion)，其活化能為 2.407 KJ/mol。

McKay⁽¹¹⁾等利用矽膠(Sorbsil Silica)吸附染料(Astrazone Blue)，研究結果指出，達到吸附平衡所需的時間隨染料起始濃度增加而增加，且染料的去除率也將隨攪拌速率增加而增加，這是由於攪拌速率增加會減少吸附劑表面的邊界層厚度，因而降低吸附劑顆粒表面的薄膜質傳阻力。由 $(C_0-C_t)/C_0$ v.s. $t^{1/2}$ 的吸附曲線關係得知，吸附初期的曲線部份為邊界層擴散，爾後的線性部份為粒子內擴散。對於粒徑較大的吸附劑，由於染料分子在粒子內的擴散距離加大，因此吸附過程中的吸附速率控制機制為粒子內擴散。吸附速率隨吸附溫度的增加而增加，但吸附量卻隨吸附溫度的增加而減少，這是因為增加吸附溫度會增加染料分子從界面脫離的趨勢。粒子內的擴散係數隨吸附溫度增加(20~82°C)而增加($9\times 10^{-9}\sim 10\times 10^{-8}$ cm²/s)，其擴散活化能為 13.2±0.6 kJ/mol。

Urano⁽¹²⁾等利用活性礬土(Al_2O_3)吸附廢水中的磷，研究結果指出，此吸附行為符合 Freundlich 恆溫吸附模式。吸附速率控制機制是粒子內的擴散。孔隙擴散係數(D_p)值約 $1.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 且不隨起始濃度而改變，又孔隙擴散對於粒子內擴散的影響較表面擴散的大。磷酸二氫根離子與三聚磷酸根離子的粒子內擴散係數(D_i')與起始濃度(C)的關係分別為 $D_i' = 8.5 \times 10^{-11} C^{0.66}$ 和 $D_i' = 6.2 \times 10^{-11} C^{0.38}$ ，且 D_i' 的值不受溶液起始 pH 值的影響。

EL-Geundi⁽¹³⁾等利用玉米穗軸吸附水溶液中的鹼性染料，研究結果指出，外部質傳係數 (external mass-transfer coefficient k_s) 隨著染料起始濃度、攪拌速率、吸附劑使用量和粒徑呈線性變化。在吸附初期，染料分子由溶液通過邊界層薄膜到達吸附劑顆粒外部表面，因此在邊界層薄膜內的質量傳輸為此階段的速率控制步驟。當攪拌速率增加，會有剪力效應作用於邊界層上，使得初期的質傳阻力變小，使吸附速率變快。邊界層薄膜質傳係數隨染料起始濃度和吸附劑粒徑的減少而增加，且隨吸附劑量的增加而增加。這是由於小顆粒在溶液中的移動速度較在大顆粒的快，故在小顆粒表面會有較大的剪力效應，以致其邊界層厚度相對地較小。又在同量吸附劑時，由於小顆粒的數量較大顆粒的多，因而小顆粒有較多的碰撞機會和粒子內的相互作用，以致產生較大的剪力效應。

2-2 靜態吸附

Chan⁽⁶⁾等以玉米粒經氯甲基一氧三環交連後，與 3-氯-2-羥丙基三甲基銨鹽或 2-氯三乙胺氯化氫鹽進行胺化反應後，再與磷酸二氫鈉／磷酸氫二鈉混合液進行磷酸化反應製成水不溶性兩性玉米粒吸附劑，用來吸附水溶液中 Ga^{+3} 。研究結果指出，三級胺磷酸鹽玉米粒(TAP)和四級胺磷酸鹽玉米粒(QAP)與 Ga^{+3} 的吸附行為，均為吸熱過程和濃度相依，且符合 Langmuir 恆溫吸附模式，又 TAP 的最大吸附量優於 QAP 的。TAP 和 QAP 的吸附熱(ΔH)分別為 7.84 與 7.65 Kcal/mol，此結果說明在較高的溫度有利於 TAP 和 QAP 對 Ga^{3+} 的吸附。當溶液中加入 HCl、 H_2SO_4 、NaCl 或 Na_2SO_4 等強酸或鈉鹽時，TAP 和 QAP 吸附劑對 Ga^{3+} 的吸附能力皆會相對減少。

Chan⁽⁷⁾等以玉米粒經氯甲基一氧三環交連後，與 2-氯三乙胺氯化氫鹽進行胺化反應，再與 γ -propane sultone、NaOH 反應製成水不溶性兩性玉米粒吸附劑，用來吸附水溶液中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等重金屬離子。研究結果指出，此吸附劑吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 三種金屬的量會隨吸附液起始 pH 值增加而增加，吸附行為均為放熱程序且符合 Langmuir 恆溫吸附模式，其吸附熱(ΔH)分別為 -10.85、-16.20 和 -20.00 kcal/mole。又吸附行為均為溶液起始 pH 值和起始濃度的相依吸附。當溶液中加入 NaCl 或 Na_2SO_4 等鹽類時，會降低吸附劑吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的能力。

Chan⁽⁸⁾等以玉米粒經氯甲基一氧三環交連後，與 2-氯三乙胺氯化氫鹽進行胺化反應後，再與磷酸二氫鈉／磷酸氫二鈉混合液進行磷酸化反應製成水不溶性兩性玉米粒吸附劑，用來吸附 Pb^{2+} 和酚等金屬離子及有機物，研究結果指出，對於 Pb^{2+} 的吸附行為皆符合 Langmuir 及 Freundlich 恆溫吸附模式，對於 Pb^{2+} 的吸附率隨溶液起始 pH 值的增加而增加，而隨起始濃度的增加而降低。對於 phenol 的吸附率與溶液中酚起始濃度無關。吸附劑吸附金屬離子和酚的吸附機制則分別為金屬離子與磷酸鹽的 Na^+ 進行離子交換作用，而酚則與三級胺的陽離子進行吸附作用。

楊炳輝⁽¹⁴⁾等以澱粉經氯甲基一氧三環交連後，與氯磺酸反應製成非水溶性的硫酸基交連澱粉，用來吸附水中銅、鐵、鋅、鉛、鎳、汞等重金屬陽離子。實驗結果證實，此交連澱粉與重金屬離子的吸附行為符合 Freundlich 恆溫吸附模式。在相等金屬離子濃度時，鉛與銅離子被吸附量最多，鐵與鋅離子次之，汞離子最差。又當溶液中含有 H^+ 及 Na^+ 時，重金屬陽離子 M^{++} 因與 H^+ 及 Na^+ 有相互競爭作用，使吸附量受 $[H^+/M^{++}]$ 及 $[Na^+/M^{++}]$ 比例增加(1~1000 倍)而呈大幅度的降低(99.4~0 meq/g)。又吸附過的交連澱粉可以用鹽酸進行脫附再生，再生效果達 95% 以上。

潘致弘⁽¹⁵⁾等利用玉米穗軸(粒徑 $<0.84mm$)吸附鎘與鉛重金屬，由實驗得知，此吸附過程符合 Langmuir 恆溫吸附模式。玉米穗軸對鎘與鉛的吸附量皆隨著 pH 值的升高而增加，因為 pH 值增加會提高玉米穗軸表面的負電性，使得重金屬離子更容易與吸附劑表面形成錯合物。又增加溶液中電解質的離子強度，則會降低玉米穗軸對鎘與鉛的吸附量，其原因為離子強度增加則溶液中陽離子數目增加，降低鎘與鉛在溶液中的活性，因而減少鎘及鉛在玉米穗軸表面的吸附。而經以尿素、甲醛及亞硫酸銅化學改良的玉米穗軸，其對鎘與鉛的吸附能力較未經改良的玉米穗軸高，歸納其原因可能為玉米穗軸之纖維素與木質素經化學處理後，增大其曝露的表面積，及部分官能基的活性提高。

McKay⁽¹⁶⁾等利用矽膠(Sorbsil Silica)吸附染料(Astrazone Blue)。研究結果得知，吸附行為符合 Langmuir 恆溫吸附模式，而在低濃度時符合 Freundlich 恆溫吸附模式。最終平衡吸附量隨填充矽膠粒徑的減少而增加，這是由於在同一充填量，矽膠粒徑減少，則相對地使得充填矽膠的數量增加，因而吸附的表面積增加之故。又染料分子滲透到吸附劑顆粒內的深度，會因受到已吸附染料分子阻塞或佔據孔隙而受限制，此效應在較大的顆粒更為顯著。Freundlich 恆溫吸附常數(n)由 20°C 的 3.86 降至 80°C 的 1.88，此結果顯示低溫反而更有利於吸附進行。

EL-Geundi⁽¹⁷⁾等利用切碎且未做任何預先處理的玉米穗軸吸附水溶液中的鹼性染料，研究結果指出，吸附行為符合 Langmuir、Freundlich 及 Redlich-Peterson 恆溫吸附模式，玉米穗

軸對染料的最大吸附量隨玉米穗軸粒徑的減小而增加，吸附量為 94.5~160 mg/g。

Hawash⁽¹⁸⁾等利用經由 HCl、NaCl 和 H₂O₂ 處理過的活化天然黏土吸附廢水中的鎳離子。研究結果指出，未經活化處理的天然黏土，對鎳的最大吸附量為 12.5 mg/g，是傳統活性碳的 1.76 倍。經 HCl 處理過的活化黏土，其對鎳的吸附量較未處理前並沒有顯著增加，這是因為經 HCl 處理過之活化黏土上的 H⁺ 離子，其解離度非常小之故，因此只能與少量的鎳離子交換。經 NaCl 處理過的活化黏土，其對鎳的吸附量增加了 16%，為活性碳的 2.04 倍，這是由於經 NaCl 處理過的活化黏土上的 Na⁺ 比 Ca²⁺ 有較大的解離度。經 H₂O₂ 處理過較未處理的活化黏土，對鎳的吸附量增加了 23.2%，為活性碳的 2.16 倍。這是由於活化處理使黏土孔隙的有機物質被氧化而使其吸附的表面積增加。

Urano⁽¹⁹⁾等利用礬土和黏土吸附廢水中的磷。研究結果指出，礬土對磷的吸附量較黏土的大，且礬土和黏土經硫酸鋁或硫酸鐵溶液活化處理後，皆會增加對磷的吸附量。這是因為經處理過活性礬土的表面硫化物會與活性礬土的氫氧化鋁形成複合物且結合在吸附劑上。又活性礬土的吸附量會隨著硫化物結合量的增加而增加，但當結合的硫化物量超過某個量時，吸附量反而減少，這是由於吸附劑的孔隙體積會隨硫化物結合量的增加而減少，也表示過多會干擾 H₂PO₄⁻ 離子在孔隙中的擴散。

綜合以上文獻可知，一般被吸附物與吸附劑之間的吸附程序大致分為三個步驟：1. 被吸附物擴散通過溶液在吸附劑顆粒所形成的邊界層膜到顆粒外部表面。2. 被吸附物由吸附劑顆粒外部表面擴散至吸附劑內部的吸附活性位置。3. 被吸附物在吸附劑內部的吸附活性位置被吸附。由於步驟 3 的吸附速率相當快速，因此，吸附速率的主要控制步驟是薄膜質傳(步驟 1) 和粒子內擴散(步驟 2)，且吸附速率受被吸附物種類、起始濃度、溶液 pH 值和吸附溫度等因素之影響。

由於本實驗室對於利用自行開發之水不溶性兩性玉米粒人工吸附劑與金屬離子及有機物之靜態吸附研究有相當的基礎，因此如能將此人工吸附劑應用在污水污泥中重金屬的吸附處理上，相信必能提高此人工吸附劑的實用性，且達到污水污泥無害化之目標。本研究擬探討以此人工吸附劑與污水污泥溶出金屬離子的動態與靜態吸附行為受金屬離子起始濃度、金屬離子型態、溶液 pH 值和吸附溫度等因素的影響，動態吸附行為包括吸附速率、吸附程序為吸熱、放熱和吸附活化能等吸附動力與熱力參數。

第三章 實驗部分

3-1 藥品及材料

1. 玉米粒(Corn starch)：工業級，今良物產興業工司。
2. 氯甲基一氧三環(Epichlorohydrin)：試藥級，99% up，Merck 公司。
3. 氯化鈉(Sodium chloride)：試藥級，97% up，聯工試藥。
4. 氫氧化鈉(Sodium hydroxide)：試藥級，85% up，聯工試藥。
5. 氫氧化鉀(Potassium hydroxide)：試藥級，95% up，聯工試藥。
6. 2-氯三乙胺氯化氫鹽(2-chlorotriethylamine hydrochloride)：試藥級，99% up，Merck 公司。
7. 乙醚(Ethyl ether)：試藥級，95% up，聯工試藥。
8. 丙酮(Acetone)：試藥級，95% up，聯工試藥。
9. 磷酸二氫鈉(Sodium phosphate monobasic)：試藥級，985% up，聯工試藥。
10. 磷酸氫二鈉(Sodium phosphate monobasic)：試藥級，98% up，聯工試藥。
11. 硝酸(Nitric acid)：試藥級，70%，聯工試藥。
12. 三氧化二鉻(Chromium oxide)：試藥級，99% up，Merck 公司。
13. 鹽酸(Hydrochloric acid)：試藥級，38%，聯工試藥。

3-2 吸附劑合成

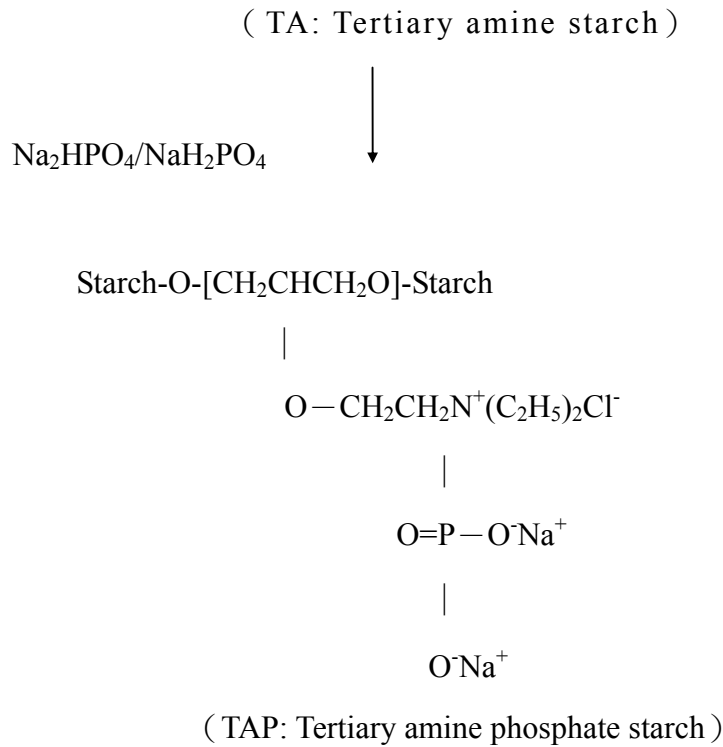
本研究所採用的吸附劑合成反應分為交連反應、胺化反應及磷酸化反應等三個步驟。

3-2-1 交連反應

在一裝有攪拌器，冷凝管和滴加管的 1L 三口燒瓶內，添加溶有 1.65g NaCl 的去離子水溶液 150mL 和篩選粒徑在 35~60 mesh 範圍且經烘乾 24hr 之後的玉米粒 100g，混合攪拌均勻後，在溫度 25°C 下滴加氯甲基一氧三環(Epichlorohydrin) 8mL 後，再滴加溶有 6g KOH 的去離子水溶液 40mL，此 KOH 溶液滴加時間約為 30 分鐘，在 KOH 溶液滴加完後，繼續維持此溫度攪拌反應 16 小時，此步驟為進行玉米粒的交連反應。

3-2-2 胺化反應

在已完成交連反應之玉米粒懸浮液中，加入去離子水溶液 150mL 和滴加溶有 46g NaOH 的去離子水 115mL 後，仍維持此溫度繼續攪拌 30 分鐘。等待反應溫度升高至 65°C 後，再滴加 260g 50% 含量的 2-氯三乙胺氯化氫鹽去離子水溶液，滴加時間約為 30 分鐘。滴加結



3-3 吸附試驗

本吸附實驗分為動態吸附和靜態平衡吸附兩部份。吸附液是以配製三氧化鉻水溶液模擬含Cr(VI)離子之污水，濃度為 $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{M}$ ，且用0.1N HNO₃和0.1N NaOH水溶液調整至所需起始pH值。在15個250ml的三角瓶中分別裝入已知Cr(VI)濃度和pH值(pH，4或10)的吸附液100ml，再分別加入精秤1g的TAP吸附劑，在設定的吸附溫度(30 °C、40 °C、50 °C和60 °C)，轉速為80 rpm之恆溫水浴振盪槽中，進行動態吸附試驗。於所設定的吸附時間 (0.25、0.5、0.75、1、2、3、4、5、10、15、20、30、60、90和120分鐘)，依序取出三角瓶並以抽氣式過濾，濾得之吸附液測定濾液中Cr(VI)的濃度。靜態平衡吸附試驗的實驗步驟同上述步驟，只是吸附液起始pH值為2、4、6、8、10和12，而吸附時間為待達吸附平衡後(吸附平衡時間為2小時)，再取出三角瓶過濾。

吸附液中Cr(VI)濃度的測定，首先配製已知濃度(2、4、6、8和10 ppm)之Cr(VI)標準液，經原子吸收光譜儀(AA)求取標準液濃度與吸光度的檢量線，再將待測吸附液依不同濃度以不同稀釋倍數稀釋至標準液濃度測定範圍內，以原子吸收光譜儀分析。由測得吸附液吸光度和標準液濃度與吸光度的檢量線及稀釋倍數，即可求得吸附液之Cr(VI)濃度。吸附劑吸附Cr(VI)的量是由吸附前後吸附液的Cr(VI)濃度差求得。

3-4儀器設備

1. 原子吸收光譜儀(AA)

以GBC公司AA32型測定吸附液中Cr(VI)的濃度，吸收波長為357nm，測定範圍為2~15mg/L，靈敏度為 0.05 μ g/L。

2. 酸鹼度計(pHmeter)

以 SUNTEX 公司 SP-7 型測定吸附液的 pH 值，測量範圍為 0~14

第四章 結果與討論

本研究是採用本實驗室自行合成之帶陽電性胺基和陰電性磷酸基的水不溶性兩性玉米粒做為吸附劑，藉由動態和靜態吸附分析，探討吸附劑與吸附液中Cr(VI)離子的吸附動力及平衡吸附行為受吸附液起始pH值、Cr(VI)起始濃度和吸附溫度的影響。

4-1 動態吸附

一般吸附劑與被吸附物的吸附過程包含兩種擴散機制：(1)溶液中分子或離子經由擴散通過吸附劑表面與溶液之間的邊界層膜而到達吸附劑表面，此階段稱為邊界層擴散(boundary layer diffusion)或膜擴散(film diffusion)，(2)分子或離子由吸附劑表面經吸附劑本體擴散至吸附活性位置，此階段稱為粒子內擴散(intraparticle diffusion)。

為分析吸附過程中的擴散機制，吾人先建立一些數學模式。今考慮物質在一球狀體內進行擴散，設此球體半徑為 r ，擴散係數為 D ，以 M_t 表示在時間 t 時吸附劑已被吸附物的量， M_∞ 則表示到達平衡時吸附劑已被吸附物的量，如球體表面濃度一定且剛開始時在球體內無被吸附物，則在短時間內之擴散方程式為⁽²⁰⁾：

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6\left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{1/2} \left[\pi^{1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{nr}{\sqrt{Dt}} \right] - 3 \frac{Dt}{r^2} \quad (1)$$

當 t 很小時，則上式可以簡化為

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6\left(\frac{Dt}{r^2\pi}\right)^{1/2} \quad (2)$$

由上式知，以 M_t/M_∞ v.s. $t^{1/2}$ 作圖可得一直線關係，其直線斜率為 $6(D/\pi r^2)^{1/2}$ ，因而可求出短時間的擴散係數值(以 D_1 表示)。對於長時間吸附，擴散方程式可以下式表示

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Dn^2\pi^2t/r^2) \quad (3)$$

當 t 很大時，則上式可化簡為

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-D\pi^2t/r^2) \quad (4)$$

經移項整理可得

$$1 - \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6}{\pi^2} \exp(-D\pi^2t/r^2) \quad (5)$$

式(5)兩邊取對數可得

$$\ln\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln \frac{6}{\pi^2} + \left(-D\pi^2 / r^2\right)t \quad (6)$$

由(6)式知,以 $\ln(1-M_t/M_\infty)$ v.s. t 作圖可得一直線關係,其直線斜率為 $-D\pi^2/r^2$,因而可求出長時間擴散係數值(以 D_2 表示)。

4-1-1 吸附液起始pH值的影響

以 CrO_3 溶於水中配製成的 Cr(VI) 溶液,其在水中的解離方程式如下:



由(7)、(8)和(9)知, Cr(VI) 於水中有 H_2CrO_4 、 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} 三種型式,現由(8)和(9)式計算在各吸附液起始pH值(2~12),濃度為 10^{-3}M 和 10^{-2}M 的 Cr(VI) 水溶液中 H_2CrO_4 、 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} 所佔百分比,如表1所示。由表1知,在吸附液起始pH=2~4, Cr(VI) 主要是以 HCrO_4^- 離子型態存在,在起始pH=6, Cr(VI) 是以 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} 兩種離子共同存在,而在起始pH=8~12, Cr(VI) 主要是以 CrO_4^{2-} 離子型態存在,故被吸附的 Cr(VI) 離子型態受吸附液起始pH值的影響。因此我們選定吸附液起始pH=4和10,探討 HCrO_4^- (pH=4時)和 CrO_4^{2-} (pH=10時)兩種離子型態與吸附劑的動態吸附行為。

在吸附溫度為 30°C , 吸附液起始pH值為4和10, 吸附液 Cr(VI) 起始濃度為 $10^{-3} \sim 10^{-2}\text{M}$, 吸附液 Cr(VI) 濃度與時間關係如圖1和圖2所示。由圖1和圖2知, Cr(VI) 濃度與時間關係,在吸附初期(1分鐘內)為直線下降,爾後緩慢下降至趨近於平衡(約120分鐘)。現將圖1和圖2分別以 M_t/M_∞ vs t 和 $\ln(1-M_t/M_\infty)$ vs t 作圖於圖3~6和圖7~10,由圖3~6和式(2)及圖7~10和式(6)分別計算吸附液起始pH值為4和10的短時間擴散係數(D_1)和長時間擴散係數(D_2)於表2。由表2知,吸附液起始pH=4的 D_1 和 D_2 分別為起始pH=10的1.12~2.08倍和1.40~1.43倍。此表示任一吸附液 Cr(VI) 起始濃度, 吸附液起始pH=4的 D_1 和 D_2 皆較起始pH=10的大,這顯示 HCrO_4^- 離子的擴散速率較 CrO_4^{2-} 離子的快。吸附液起始pH=4和10的 D_1 分別為 D_2 的2.30~3.40倍和2.30~2.94倍,此表示在同一吸附液起始pH值和 Cr(VI) 起始濃度, D_1 皆比 D_2 大,這是因為在吸附的初期,吸附劑顆粒表面的活性吸附位置均空缺,可容易地接受被吸附物,因此吸附液中的 Cr(VI) 離子可以很容易的進行擴散吸附。而在吸附的後期,由於吸附劑顆粒內部表層的活性吸附位置均被先前已吸附的 Cr(VI) 離子所佔滿,因此吸附液中的 Cr(VI) 離子要擴散進入顆粒內部,必

須待先前已被吸附在吸附劑的Cr(VI)離子向吸附劑顆粒深層移動而空出活性吸附位置後，才能擴散進入。因此Cr(VI)離子於吸附初期的擴散自由度較吸附後期的大，故在同一吸附液起始pH值和Cr(VI)起始濃度，Cr(VI)離子於吸附初期的擴散速率較吸附後期的快。

4-1-2 吸附液起始濃度的影響

在吸附溫度為30⁰C，吸附液起始pH值為4和10，Cr(VI)起始濃度為10⁻³~10⁻²M，D₁和D₂與Cr(VI)起始濃度(C₀)的關係如圖11~12所示。由圖11知，lnD₁與lnC₀呈線性關係，於吸附液起始pH=4和10的關係式分別為D₁ = 5.51x10⁻⁷ C₀^{-0.5562}和D₁ = 2.64x10⁻⁷C₀^{-0.2782}。由圖12知，D₂與Cr(VI)起始濃度(C₀)呈線性關係，於吸附液起始pH=4和10的關係式分別為D₂ = -1.01x10⁻⁸C₀+1.62x10⁻⁷和D₂ = -7.42x10⁻⁹C₀+1.17x10⁻⁷。這些結果顯示，吸附液起始pH=4和10的D₁和D₂皆隨Cr(VI)起始濃度增加而降低，亦表示Cr(VI)在吸附劑的短時間與長時間的擴散均為濃度相依(concentration dependent)。這是因為在吸附初期，Cr(VI)起始濃度愈高的吸附液中，Cr(VI)離子密度愈大，因而離子間相互牽制的效應愈大，以致減低Cr(VI)離子的移動性(mobility)，促使D₁隨吸附液Cr(VI)起始濃度的增加而降低。在吸附後期，吸附劑內部表面的活性吸附位置被Cr(VI)離子佔滿的比例隨吸附液Cr(W)起始濃度增加而增加，因而已被吸附的Cr(VI)離子向顆粒深層擴散的自由度降低，故D₂隨吸附液Cr(VI)起始濃度的增加而降低。

由表2知，Cr(VI)起始濃度由10⁻³M增至10⁻²M，吸附液起始pH=4的D₁由5.44x10⁻⁷降至1.54x10⁻⁷cm²/s(約減少72%)，D₂由1.60x10⁻⁷降至0.67x10⁻⁷cm²/s(約減少58%);吸附液起始pH=10的D₁由2.62x10⁻⁷降至1.38x10⁻⁷cm²/s(約減少47%)，D₂由1.14x10⁻⁷降至0.47x10⁻⁷cm²/s(約減少59%)。這表示在吸附液起始pH=4，D₁受Cr(VI)起始濃度的增加而減小的影響較D₂的大，在吸附液起始pH=10，D₂受Cr(VI)起始濃度的增加而減小的影響較D₁的大，且在起始pH=4時，D₁受Cr(VI)起始濃度的增加而減小的程度較起始pH=10的大，而D₂受Cr(VI)起始濃度的增加而減小的程度，於起始pH=4和10兩者相近。這結果表示HCrO₄⁻離子在短時間的擴散速率受Cr(VI)起始濃度的增加而減小的影響較CrO₄²⁻離子的大，而兩種離子在長時間的擴散速率受Cr(VI)起始濃度的增加而減小的影響相近。因為D₁是顯示離子在溶液中的移動速率，D₂是顯示離子在粒子內的移動速率，因此這些結果顯示HCrO₄⁻離子在溶液中的擴散速率受離子濃度的影響較CrO₄²⁻離子的大，而這兩種離子在吸附劑粒子內的擴散速率受到離子濃度的影響差異不大。

4-1-3 吸附溫度的影響

在吸附溫度為40⁰C、50⁰C和60⁰C，吸附液起始pH值為4和10，Cr(VI)起始濃度為10⁻³~10⁻²M，依4-1-1節所敘述方法求得之D₁和D₂值列於表2。由表2知，在吸附液起始pH=4

和10，同一Cr(VI)起始濃度的 D_1 隨吸附溫度的增加而增加，當吸附溫度由30⁰C增至60⁰C，吸附液起始pH=4和10的 D_1 值分別增加約1.86 ~ 2.94倍和1.73 ~ 1.85倍。這是因為在相同的起始濃度下，吸附溫度增加會使吸附劑表面的邊界層厚度減小，因而質傳阻力降低。又以Cr(VI)起始濃度為10⁻³M為例，當吸附溫度由30⁰C增至60⁰C，吸附液起始pH=4的 D_1 由5.44x10⁻⁷增至10.10x10⁻⁷cm²/s(約增加1.86倍)，吸附液起始pH=10的 D_1 由2.62x10⁻⁷增至4.52 x10⁻⁷cm²/s(約增加1.73倍)。這結果顯示 D_1 在吸附液起始pH=4隨吸附溫度的增加率較在起始pH=10的為大，亦表示HCrO₄⁻離子在溶液中的移動速率受溫度的影響較CrO₄²⁻離子的大。

在吸附液起始pH=4和10時，同一Cr(VI)起始濃度的 D_2 ，隨吸附溫度的增加而減小。當吸附溫度由30⁰C增至60⁰C，在吸附液起始pH=4和10的 D_2 值分別減小約35% ~ 24%和22% ~ 13%。這是因為吸附溫度的增加，使得在吸附初期就有更多的Cr(VI)離子被吸附在吸附劑表面上，故Cr(VI)離子要往吸附劑深層移動時所受到的牽制及阻礙愈大。又以Cr(VI)起始濃度為10⁻³M為例，當吸附溫度由30⁰C增至60⁰C，吸附液起始pH=4的 D_2 由1.60 x 10⁻⁷降至1.04 x 10⁻⁷cm²/s(約減少35%)，吸附液起始pH=10的 D_2 由1.14 x 10⁻⁷降至0.89 x10⁻⁷cm²/s(約減少22%)。此結果顯示 D_2 在吸附液起始pH=4隨吸附溫度的減少率較在起始pH=10的為大，亦表示HCrO₄⁻離子在顆粒內的移動速率受溫度的影響較CrO₄²⁻離子的大。

當Cr(VI)起始濃度由10⁻³M增至10⁻²M時， D_1 在吸附溫度為60⁰C與30⁰C的比值，於吸附液起始pH=4和10時分別由1.86增至2.94(約增加1.58倍)和1.73增至2.85(約增加1.65倍)。當Cr(VI)起始濃度由10⁻³M增至10⁻²M時， D_2 在吸附溫度為60⁰C與30⁰C的比值，於吸附液起始pH=4和10，分別由0.65增至0.76(約增加1.17倍)和0.78增至0.87(約增加1.30倍)。這些結果顯示 D_1 和 D_2 因吸附溫度提高的增加率均隨起始濃度的增加而增加，即表示起始濃度愈高， D_1 和 D_2 受吸附溫度的影響愈大，且此現象對於 D_1 的影響較 D_2 的大。

現將擴散係數與吸附溫度的關係，以Arrhenius形式表示

$$D=D^0\text{Exp}(-E_d/RT) \quad (10)$$

式中 D^0 和 E_d 為常數，其中 D^0 受活化熵(entropy of activation)和跳躍距離(jump length)兩項因素影響，擴散活化能 E_d 包括分子間之作用能(inter-molecular energy, E_i)和內部分子能(intra-molecular energy, E_b)兩種。由 D_1 與 D_2 值和(10)式求得在吸附液起始pH=4和10，短時間和長時間的擴散活化能(E_d)和 D^0 值列於表3， E_d 與Cr(VI)起始濃度(C_0)的關係如圖13 ~ 14所示。

由表3知，在吸附液起始pH=4和10，短時間的擴散活化能(E_d)為正值且隨Cr(VI)起始濃度(C_0)增加而增加， E_d 與 C_0 是呈雙對數直線關係(如圖13)，其關係式為 $\ln E_d = 0.25 \ln C_0 + 4.572$ (pH=4)和 $\ln E_d = 0.046 \ln C_0 + 3.044$ (pH=10)。起始濃度由 10^{-3} M增至 10^{-2} M，吸附液起始pH=4和10的短時間 E_d 分別由17.57增加至30.45KJ/mol(約增加1.73倍)和由15.20增加至17.05KJ/mol (約增加1.12倍)。在吸附液起始pH=4和10，長時間的擴散活化能 (E_d)為負值且隨Cr(VI)起始濃度(C_0)增加而增加， E_d 與 C_0 呈線性關係(如圖14)，其關係式為 $E_d = 587.56 C_0 - 13.21$ (pH=4)和 $E_d = 354.22 C_0 - 7.064$ (pH=10)。起始濃度由 10^{-3} M增至 10^{-2} M，吸附液起始pH=4和10的長時間 E_d 分別由-12.67增至-7.82KJ/mol(約增加38%)和由-6.94增至-3.53 KJ/mol (約增加49%)。這些結果顯示，在吸附液起始pH=4和10，短時間和長時間的擴散程序分別為吸熱和放熱。又短時間和長時間的 D^0 皆隨起始濃度的增加而增加，這表示起始濃度愈高，被吸附物在此二時間的擴散程序受到的干擾阻礙愈大，因而 E_d 值隨起始濃度增加而增加能量。

4-2 靜態吸附

4-2-1 吸附液起始pH值的影響

在吸附溫度為 30°C ，吸附液起始pH值為2~12，Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M，吸附劑對Cr(VI)的去除率與吸附液起始pH值的關係如圖15和表4所示。由圖15知，在任一Cr(VI)起始濃度，吸附劑對Cr(VI)的去除率皆隨著吸附液起始pH值增加而減少，此結果表示吸附劑對Cr(VI)的吸附為起始pH值相依。以Cr(VI)起始濃度 10^{-3} M和 10^{-2} M為例，去除率分別由起始pH=2的98.5%和96.4%降至起始pH=12的73.6%和28.6%，分別約減少24.9%和67.8%。這結果顯示吸附劑對Cr(VI)的去除率於低起始濃度受吸附液起始pH值的影響較小。

本研究的平衡恆溫吸附行為是利用Langmuir恆溫吸附模式來描述，其關係式如下：

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{Qb} + \frac{C}{Q} \quad (11)$$

式中C表吸附達平衡時吸附液中Cr(VI)濃度，mmol/L； q_e 表吸附達平衡時，每克吸附劑所吸附Cr(VI)的量，mmol/g；Q表吸附達平衡時，每克吸附劑對Cr(VI)的最大極限吸附量，mmol/g；b為Langmuir吸附常數，L/mmol。以 C/q_e 對C作圖會呈直線關係，其斜率為 $1/Q$ ，截距為 $1/Qb$ ，因而可求得Q及b的值。

將表4的數據以 C/q_e 對C作圖於圖16~17。由圖16~17知，在吸附溫度為 30°C ，吸附液起始pH值為2 ~ 12，Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M，任一起始pH值的 C/q_e 與C的關係皆呈直線關

係，這表示在吸附液起始pH值為2~12，吸附劑對Cr(VI)的吸附行為皆符合Langmuir恆溫吸附模式。現依(11)式求得在任一吸附液起始pH值的Q與b值列於表4。由表4知，Q值隨吸附液起始pH值的增加而減少，由起始pH=2的1.60 mmol/g降至起始pH=12的0.31 mmol/g，約減少80%。這結果顯示，吸附劑對Cr(VI)的吸附能力隨起始pH值的增加而降低。這是因為一般陰離子交換樹脂，對下列陰離子的選擇性吸附順序為¹⁹: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{HCrO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ ，而Cr(VI)在吸附液起始pH=2~4，主要以 HCrO_4^- 離子型態存在，在吸附液起始pH=6，以 HCrO_4^- 離子和 CrO_4^{2-} 離子共同存在，在吸附液起始pH=8~12，主要以 CrO_4^{2-} 離子型態存在。另外吸附液中 OH^- 離子會對Cr(VI)離子造成吸附競爭，愈高的起始pH值，吸附液中 OH^- 離子對Cr(VI)離子所造成的吸附競爭愈大，因而吸附劑對Cr(VI)離子的去除率隨吸附液起始pH值增加而減少。

4-2-2 吸附液起始濃度的影響

在吸附溫度 30°C ，吸附液起始pH值為2~12，Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M，吸附劑對Cr(VI)的去除率與Cr(VI)起始濃度的關係如圖18和表4所示。由圖18知，在相同的吸附液起始pH值，吸附劑對Cr(VI)的去除率隨著Cr(VI)起始濃度的增加而減少且於低起始pH值所受的影響較小。以吸附液起始pH=2和12為例，Cr(VI)起始濃度由 10^{-3} M增至 10^{-2} M，去除率分別由98.5%降至96.4%(約減少2.1%)和由73.6%降至28.6%(約減少45%)。此結果顯示吸附劑對Cr(VI)的吸附行為是濃度相依，這是因為當吸附液中Cr(VI)濃度增加時，Cr(VI)離子彼此之間的交互作用(interaction)愈大，導致其移動自由度降低，因此吸附劑對Cr(VI)的去除率隨Cr(VI)起始濃度增加而減少。

4-2-3 吸附溫度的影響

在吸附溫度為 30°C 、 40°C 、 50°C 和 60°C ，吸附液起始pH值為4和10，Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M，任一吸附溫度的吸附劑對Cr(VI)的去除率與Cr(VI)起始濃度的關係如表5所示，由表5知，在任一吸附溫度，吸附劑對Cr(VI)的去除率皆隨Cr(VI)起始濃度的增加而減少。在吸附液起始pH=4和10，Cr(VI)起始濃度由 10^{-3} M增至 10^{-2} M，吸附溫度為 30°C 、 40°C 、 50°C 和 60°C 的去除率分別約減少16.8%和54.3%、18.7%和55.8%、21.1%和56.7%及23.4%和58.8%。這表示在高吸附液起始pH值和吸附溫度，吸附劑對Cr(VI)的去除率受起始濃度的增加而降低的影響較大。

在吸附溫度為 30°C 、 40°C 、 50°C 和 60°C ，吸附液起始pH值為4和10，Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M，任一起始pH值的吸附劑對Cr(VI)的去除率與吸附溫度的關係如圖19~20和表5所

示。由圖19~20知，在任-Cr(VI)起始濃度，吸附劑對Cr(VI)的去除率皆隨著吸附溫度的增加而減少。在吸附液起始pH=4和10，吸附溫度由30⁰C增至60⁰C時，Cr(VI)起始濃度為10⁻³M及10⁻²M的去除率分別減少約0.7%及7.3%和約1.9%及6.4%。這結果表示在高Cr(VI)起始濃度和pH值，吸附劑對Cr(VI)的去除率受吸附溫度的增加而降低的影響較大。現將表5的數據以C/q_e對C作圖於圖21~22。由圖21~22知，各吸附溫度的C/q_e與C的關係皆呈直線關係，這表示在此吸附溫度範圍，吸附劑對Cr(VI)的吸附行為皆符合Langmuir恆溫吸附模式。

為了解吸附行為及其熱力學的關係，我們利用下列式子求得熱力學參數ΔH為吸附熱(heat of adsorption)，ΔG為自由能(free energy)，ΔS為吸附熵(entropy of adsorption)。

$$\ln b = \ln b' - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

$$\ln b = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (13)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (14)$$

式中R為理想氣體常數，8.314 J/mole-K，T為吸附溫度，K。

利用(11)~(14)式將求得吸附溫度為30⁰C、40⁰C、50⁰C和60⁰C的熱力學參數ΔH、ΔG和ΔS及Langmuir吸附常數Q與b值列於表6。由表6知，吸附液起始pH值為4和10的Q值，在吸附溫度30⁰C、40⁰C、50⁰C和60⁰C分別為0.88和0.42、0.86和0.40、0.82和0.38及0.80和0.35 mmol/g。又吸附液起始pH=4和10的ΔH值分別為-5.79和-1.86 kJ/mol。這結果表示在起始pH=4和10的吸附過程皆為放熱(exothermic)，且吸附溫度增加，Cr(VI)離子從界面脫離的趨勢增大⁽¹⁰⁾，故溫度愈高愈不利於吸附，即吸附劑對Cr(VI)的吸附量會隨吸附溫度的增加而減少。又吸附液起始pH=4和10的ΔG值皆隨吸附溫度的增加而增加，這表示吸附溫度愈高，吸附劑吸附Cr(VI)離子的能力愈弱。而ΔG大於0和ΔS小於0是表示在此吸附溫度範圍的吸附行為是傾向於非自然發生(nonspontaneous)。

第五章 結論

本研究是以玉米粒經Epichlorohydrin交連和三級胺及磷酸鹽反應製成帶陽電性三級胺基和陰電性磷酸基之水不溶性玉米粒，用其來做為吸附去除水溶液中Cr(VI)的吸附劑，並探討Cr(VI)與吸附劑的擴散及吸附行為受吸附液起始pH值、Cr(VI)起始濃度和吸附溫度的影響，進而了解其去除機制。由吸附液起始pH值為2~12，Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M，吸附溫度為30⁰C、40⁰C、50⁰C和60⁰C四種溫度的實驗結果，可得到下列幾點結論：

- (1)Cr(VI)在吸附液為pH=4(酸性)和pH=10(鹼性)時分別以 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} 離子型態進行擴散吸附。在相同的Cr(VI)起始濃度，吸附液起始pH=4的短時間和長時間擴散係數(D_1 和 D_2)皆較起始pH=10的大，分別約為1.12~2.23倍和1.2~1.7倍，這表示 HCrO_4^- 的擴散速率較 CrO_4^{2-} 快。
- (2)短時間擴散係數(D_1)與長時間擴散係數(D_2)皆隨Cr(VI)起始濃度增加而減少。在吸附液起始pH=4， D_1 和 D_2 分別約減少55%~72%和51%~58%，在吸附液起始pH=10， D_1 和 D_2 分別約減少44%~47%和54%~59%。吸附液起始pH=4和10的 D_2 隨吸附溫度增加而增加，分別約增加1.86~2.94倍和1.73~1.85倍，而起始pH=4和10的 D_2 隨吸附溫度增加而減少，分別約減少24%~35%和13%~22%。
- (3)在吸附液起始pH=4和10，短時間的擴散活化能隨Cr(VI)起始濃度增加而增加，分別為17.57~30.45 kJ/mol和 15.20~17.05 kJ/mol，長時間的擴散活化能亦隨Cr(VI)起始濃度增加而增加，分別為-12.67~-7.82 kJ/mol和-6.94~-3.53 kJ/mol。
- (4)在同一吸附液Cr(VI)起始濃度，吸附劑對Cr(VI)的去除率會隨吸附液起始pH值和吸附溫度的增加而減少，且在高起始濃度，去除率受吸附溫度的影響較大。在同一吸附液起始pH值，吸附劑對Cr(VI)的去除率會隨Cr(VI)起始濃度和吸附溫度的增加而減少，且在高起始pH值，去除率受吸附溫度的影響較大。
- (5)吸附劑與Cr(VI)離子的吸附行為符合Langmuir恆溫吸附模式，且為放熱程序。在吸附液起始pH=4和10的吸附熱(ΔH)分別為-5.79和-1.86 kJ/mol，其最大極限吸附量則分別為0.88~0.80 mmol/g和0.42~0.35 mmol/g且皆隨吸附溫度的增加而減少。

參考文獻

1. 歐陽嶠暉，許鎮龍，藍文忠，『都市污水處理廠污泥處理與資源化再利用之研究』，第八屆下水道技術研討會論文集，pp.19-33(1998)。
2. 台北市政府工務局衛生下水道工程處”台北地區污水廠處理消化後污泥處置工程”(2002)
3. Fang M. and Wong J.W.C., “Effects of lime amendment on available of heavy metals and maturation in sewage sludge composting”, *Environment Pollution*, 106, 83 (1999).
4. Qiao L. and Ho G. “The effect of clay amendment on speciation of heavy metals in sewage sludge”, *Water Sci. Tech.*, 34, 413, (1996)
5. Zorpas A. A. et al, “Heavy metal uptake by natural zeolite and metals in sewage sludge composts”, *Bioresource Technology*, 72, 2000, 113.
6. Chan W. C., “Removal and Recovery of Gallium Ion from Solution by Insoluble Amphoteric starches”, *J. of Applied Polymer Science*, 50, 1733 (1993).
7. Chan W. C., “Removal of Heavy Metal Ions with Water-insoluble Amphoteric Sodium Tertiary AmineSulfonate Starches”, *J. of Polymer Research*, 1, 221 (1993).
8. Chan W. C., “Using a Water-Insoluble Amphoteric Starch to Simultaneously Adsorb Heavy Metal Ions/Phenol from Solutions”, *Polymer International*, 38, 319 (1995).
9. Itaya, A., Fujita, Y., Kato, N., and Okamoto, K. I., “Surface Diffusion Coefficient in Aqueous Phases Adsorption on Macroporous Adsorbents”, *J. Chem. Eng. Japan.*, 20, 638 (1987).
10. Nassar, M. M., “Equilibrium Studies on the Adsorption of Glycine on Resin”, *Adsorp. Sci. Technol.*, 8, 86 (1991).
11. McKay, G., Otterburn, M. S., and Sweeney, A. G., “The Removal of Colour From Effluent Using Various Adsorbents-III. Silica: Rate Process”, *Water Research*, 14, 15 (1980).
12. Urano, K., and Tachikawa, H., “Process Development for Removal and Recovery of Phosphorus from Wastewater by a New Adsorbent. 2. Adsorption Rates and Breakthrough Curves”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30,1897 (1991).
13. El-Geundi, M. S., “External Mass Transport Processes during the Adsorption of Basic Dyestuffs onto Maize Cob”, *Adsorp. Sci. Technol.*, 8, 124 (1991).

14. 楊炳輝, "Study on Adsorption of Heavy Metal Cation by Cross-linked Starch Sulfate", 國立台灣大學化工所碩士論文(1987).
15. 潘致弘, "Cadium and Lead Sorbed by Corn Cob", 國立台灣大學農化所碩士論文(1992).
16. McKay, G., Otterburn, M. S., and Sweeney, A. G., "The Removal of Colour from Effluent Using Various Adsorbents-IV. Silica:Equilibria and Column Studies", *Water Research*, 14, 21 (1980).
17. El-Geundi, M. S., "Adsorption Equilibria of Basic Dyestuffs onto Maize Cob", *Adsorp. Sci. Technol.*, 8, 114 (1991).
18. Hawash, S., Farah, J. Y., and El-Geundi, M. S., "Investigation of Nickel Ion Removal by Means of Activated Clay", *Adsorp. Sci. Technol.*, 10, 244 (1993).
19. Urano, K., and Tachikawa, H., "Process Development for Removal and Recovery of Phosphorus from Wastewater by a New Adsorbent. 1. Preparation Method and Adsorption Capability of a New Adsorbent", *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 1893 (1991).
20. Crank, J., "The Mathematics of Diffusion", 2nd. Ed. Oxford, Clarendon. (1975).

表1. 在各吸附液起始pH值(2 ~12)，濃度為 10^{-3} M和 10^{-2} M的 CrO_3 水溶液中 H_2CrO_4 、 HCrO^- 和 CrO_4^{2-} 所佔百分比(%)

起始濃度, M		起始pH值					
		2	4	6	8	10	12
10^{-3}	H_2CrO_4	1.19	0.012	-	-	-	-
	HCrO^-	98.806	99.669	75.758	3.030	0.031	-
	CrO_4^{2-}	0.003	0.319	24.242	96.970	99.969	100
10^{-2}	H_2CrO_4	1.19	0.012	-	-	-	-
	HCrO^-	98.806	99.669	75.758	3.030	0.031	-
	CrO_4^{2-}	0.003	0.319	24.242	96.970	99.969	100

表2. 在各種吸附溫度，吸附液起始pH值為4和10，Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M，D₁和D₂值

起 始 pH值	$\times 10^{-7}$ cm ² /s	吸 附 溫 度	起 始 濃 度, $\times 10^{-3}$ M					
			1	2	4	6	8	10
pH=4	D ₁	30°C	5.44	3.86	2.50	2.03	1.73	1.54
		40°C	6.30	4.72	3.53	2.80	2.52	2.23
		50°C	8.05	6.03	4.62	4.01	3.60	3.32
		60°C	10.10	7.80	5.95	5.30	4.89	4.52
	D ₂	30°C	1.60	1.38	1.17	0.95	0.79	0.67
		40°C	1.42	1.26	0.99	0.83	0.73	0.62
		50°C	1.14	1.06	0.87	0.75	0.63	0.55
		60°C	1.04	0.91	0.78	0.68	0.60	0.51
pH=10	D ₁	30°C	2.62	2.19	1.81	1.60	1.48	1.38
		40°C	3.13	2.63	2.22	1.97	1.84	1.70
		50°C	3.74	3.19	2.70	2.38	2.23	2.06
		60°C	4.52	3.87	3.21	2.89	2.71	2.55
	D ₂	30°C	1.14	1.00	0.87	0.71	0.55	0.47
		40°C	1.04	0.94	0.78	0.66	0.53	0.45
		50°C	0.95	0.86	0.74	0.64	0.50	0.44
		60°C	0.89	0.81	0.71	0.59	0.47	0.41

表3. 在吸附液起始pH值為4和10，Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M，短時間和長時間的 E_d 和 D^0 值

起 始 pH值			起始濃度, $\times 10^{-3}$ M					
			1	2	4	6	8	10
pH=4	短 時 間	E_d , KJ/mol	17.57	19.72	24.11	27.17	29.16	30.45
		D^0 , 10^{-3} cm ² /s	0.564	0.946	3.65	9.75	18.5	27.3
	長 時 間	E_d , KJ/mol	-12.67	-12.03	-11.36	-9.01	-8.15	-7.82
		D^0 , 10^{-9} cm ² /s	1.06	1.19	1.28	2.62	3.12	3.01
pH=10	短 時 間	E_d , KJ/mol	15.20	15.93	16.07	16.46	16.84	17.05
		D^0 , 10^{-4} cm ² /s	1.09	1.21	1.07	1.10	1.18	1.19
	長 時 間	E_d , KJ/mol	-6.94	-6.20	-5.47	-4.93	-4.32	-3.53
		D^0 , 10^{-9} cm ² /s	7.22	8.57	9.72	9.99	9.97	11.6

表4. 吸附溫度為30°C，在各吸附液起始pH值(2~12)，Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M，吸附劑對Cr(VI)的去除率與Langmuir吸附常數Q和b值

起始濃度, $\times 10^{-3}$ M	起始pH值					
	2	4	6	8	10	12
1	98.5	98.1	97.6	96.7	95.1	73.6
2	98.3	97.1	95.6	92.0	88.1	67.2
4	98.2	94.4	90.9	82.8	72.5	58.3
6	97.9	91.0	83.0	72.0	57.1	44.7
8	97.4	85.2	76.7	61.7	47.8	32.7
10	96.4	81.3	69.6	53.1	40.8	28.6
Langmuir吸附常數, Q mmol/g	1.60	0.88	0.74	0.56	0.42	0.31
Langmuir吸附常數, b L/mol	4.42	4.04	3.17	2.86	2.66	1.30

表5. 在各種吸附溫度，吸附液起始pH值為4和10，Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M，吸附劑對Cr(VI)的去除率

起 始 pH值	吸 附 溫 度	起 始 濃 度, $\times 10^{-3}$ M					
		1	2	4	6	8	10
pH=4	30°C	98.1	97.1	94.4	91.0	85.2	81.3
	40°C	97.9	96.7	93.8	89.9	83.5	79.2
	50°C	97.6	96.3	93.0	88.6	81.4	76.5
	60°C	97.4	96.0	92.2	87.4	79.5	74.0
pH=10	30°C	95.1	88.1	72.5	57.1	47.8	40.8
	40°C	94.8	86.3	70.3	55.6	45.5	39.0
	50°C	94.1	84.6	67.0	54.0	40.3	37.4
	60°C	93.2	82.9	63.9	50.1	38.6	34.4

表6. 在各種吸附溫度，吸附液起始pH值為4和10，吸附劑對Cr(VI)的Langmuir吸附常數與熱力學參數值

起 始 pH值	吸 附 溫 度	Langmuir吸附常數		熱力學參數		
		Q, mmol/g	b, L/mol	ΔH , kJ/mol	ΔG , kJ/mol	ΔS , J/mol-K
pH=4	30°C	0.88	4.04	-5.79	6.44	-40.34
	40°C	0.86	3.71		6.87	-40.44
	50°C	0.82	3.46		7.28	-40.45
	60°C	0.80	3.29		7.64	-40.34
pH=10	30°C	0.42	2.66	-1.86	7.49	-30.88
	40°C	0.40	2.61		7.79	-30.83
	50°C	0.38	2.53		8.11	-30.89
	60°C	0.35	2.49		8.41	-30.86

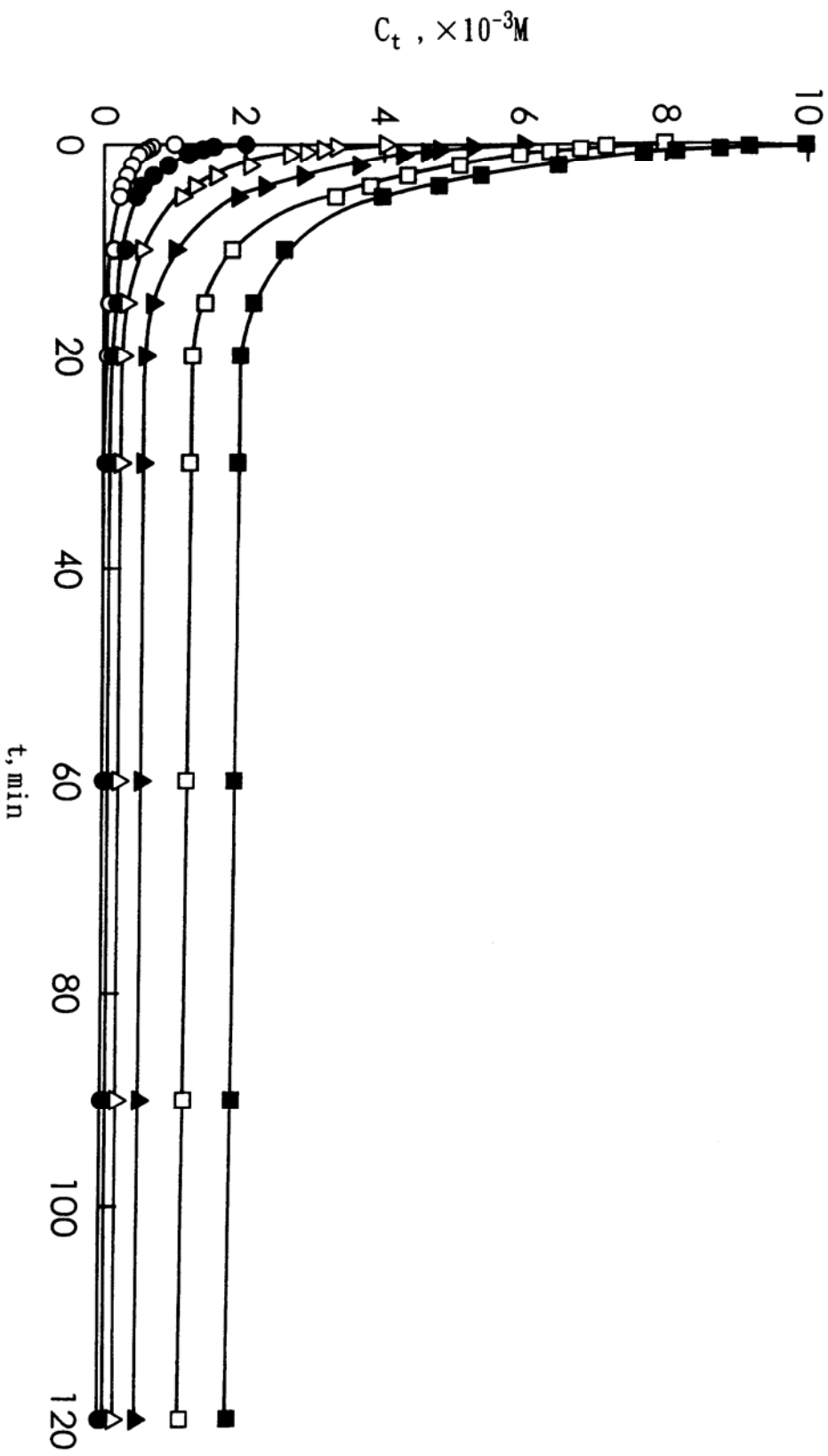


圖1. 吸附溫度為 $30^{\circ}C$, 吸附液起始pH值為4, $Cr(VI)$ 起始濃度為 10^{-3} - $10^{-2}M$, 吸附液 $Cr(VI)$ 濃度(C_t)與時間(t)之關係圖: (○) $10^{-3}M$, (●) $2 \times 10^{-3}M$, (△) $4 \times 10^{-3}M$, (▲) $6 \times 10^{-3}M$, (□) $8 \times 10^{-3}M$, (■) $10^{-2}M$.

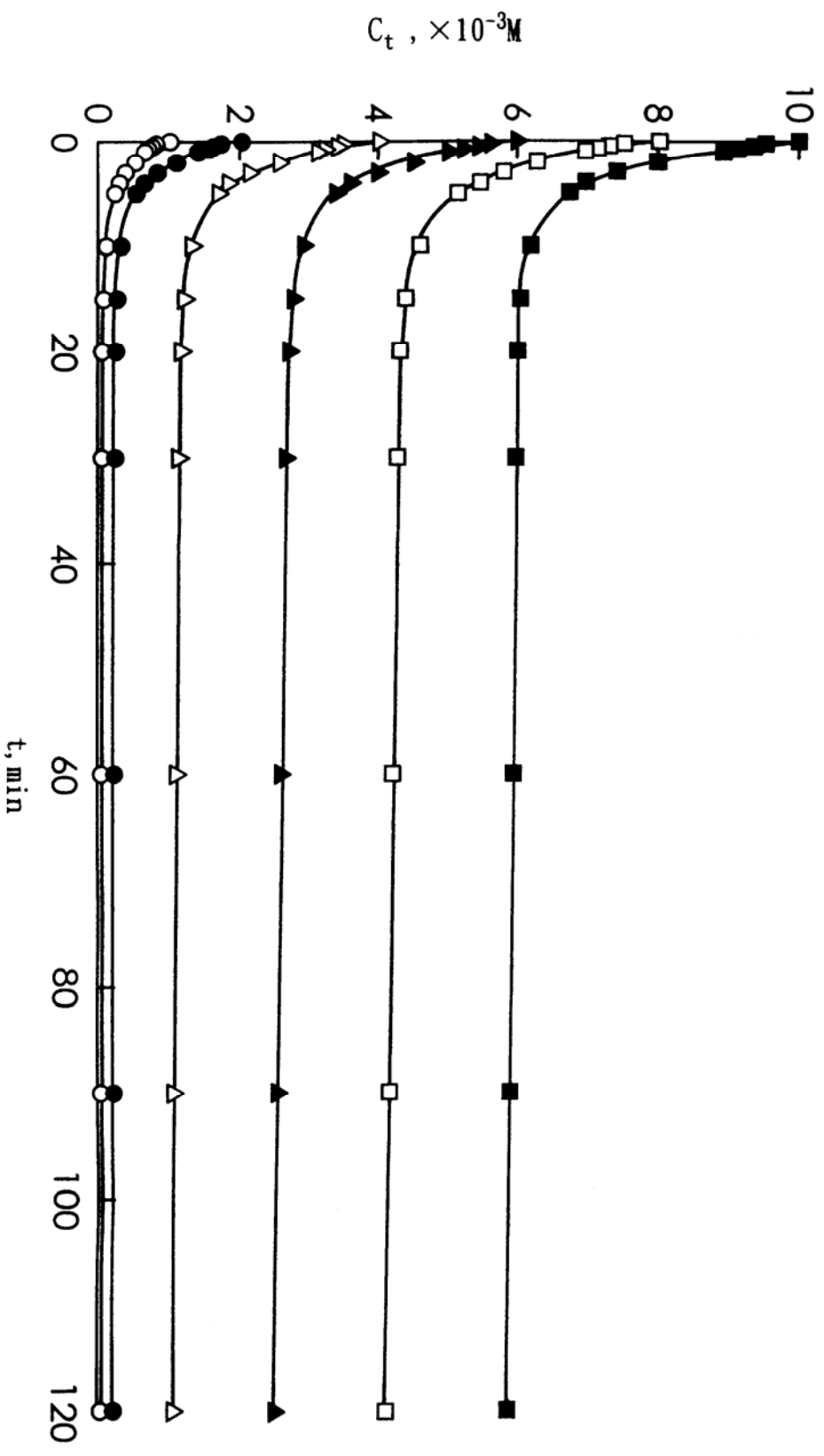


圖2. 吸附溫度為 $30^{\circ}C$, 吸附液起始pH值為10, $Cr(VI)$ 起始濃度為 10^{-3} - $10^{-2}M$, 吸附液 $Cr(VI)$ 濃度(C_t)與時間(t)之關係圖: (○) $10^{-3}M$, (●) $2 \times 10^{-3}M$, (△) $4 \times 10^{-3}M$, (▲) $6 \times 10^{-3}M$, (□) $8 \times 10^{-3}M$, (■) $10^{-2}M$.

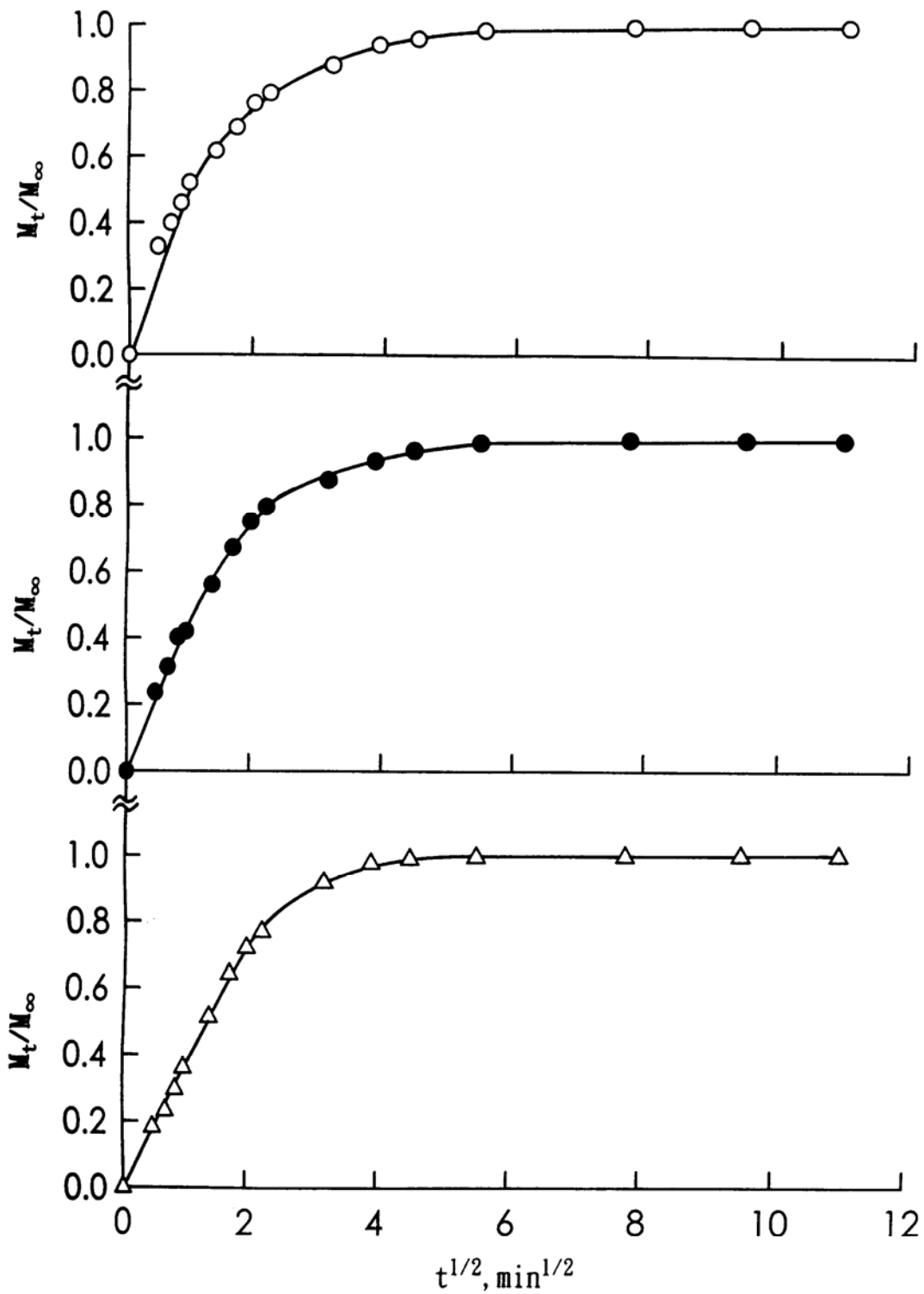


圖3. 吸附溫度為 30°C , 吸附液起始pH值為4, Cr(VI)起始濃度為 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{M}$, M_t/M_∞ 與 $t^{1/2}$ 關係圖: (○) 10^{-3}M , (●) $2 \times 10^{-3} \text{M}$, (△) $4 \times 10^{-3} \text{M}$.

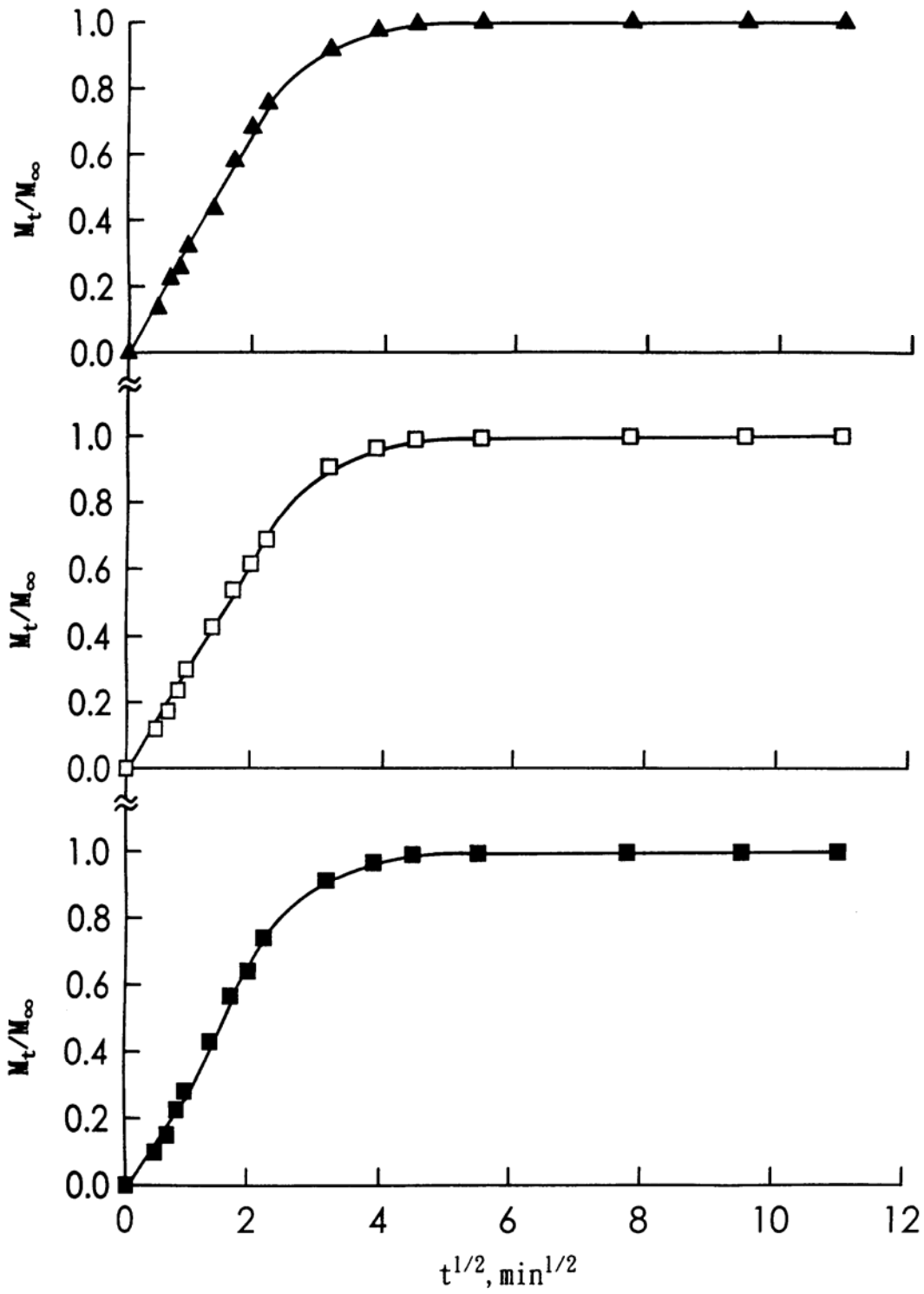


圖4. 吸附溫度為 30°C , 吸附液起始pH值為4, Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2}M , M_t/M_∞ 與 $t^{1/2}$ 關係圖:(▲) $6 \times 10^{-3}\text{M}$, (□) $8 \times 10^{-3}\text{M}$, (■) 10^{-2}M .

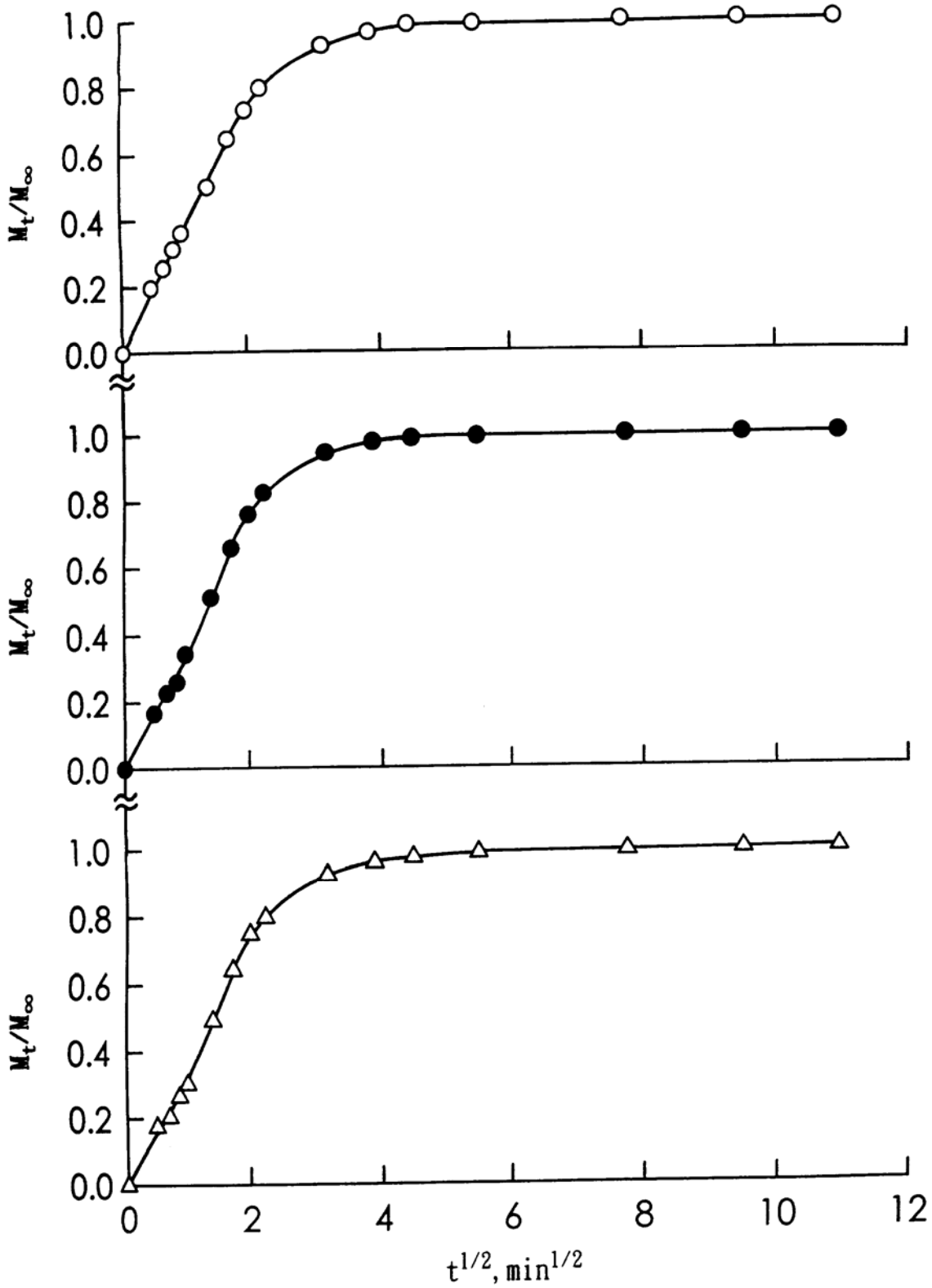


圖5. 吸附溫度為 30°C , 吸附液起始pH值為10, Cr(VI)起始濃度為 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{M}$, M_t/M_∞ 與 $t^{1/2}$ 關係圖: (○) 10^{-3}M , (●) $2 \times 10^{-3} \text{M}$, (△) $4 \times 10^{-3} \text{M}$.

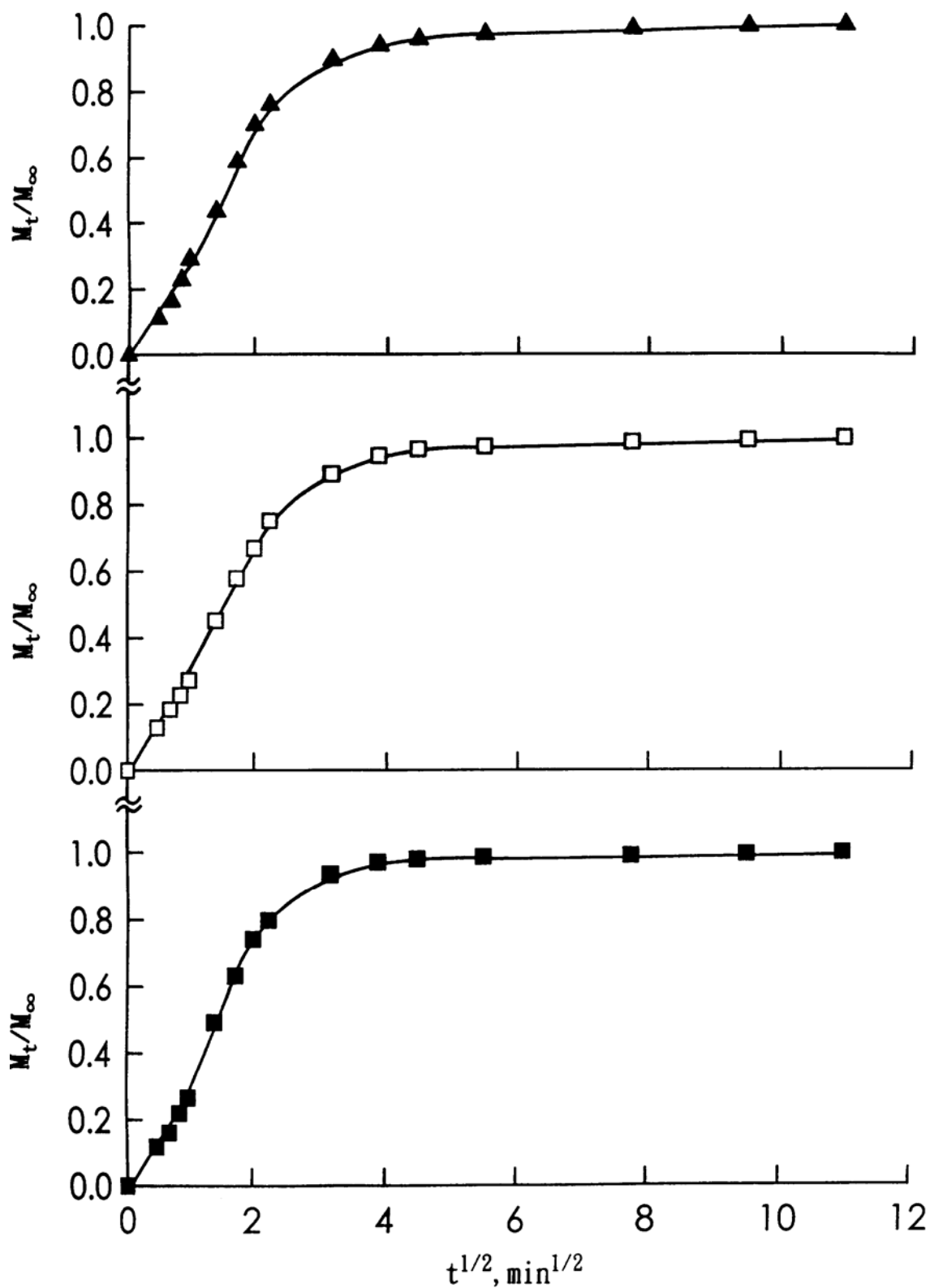


圖6. 吸附溫度為 30°C , 吸附液起始pH值為10, Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2}M , M_t/M_∞ 與 $t^{1/2}$ 關係圖:(▲) $6 \times 10^{-3}\text{M}$, (□) $8 \times 10^{-3}\text{M}$, (■) 10^{-2}M .

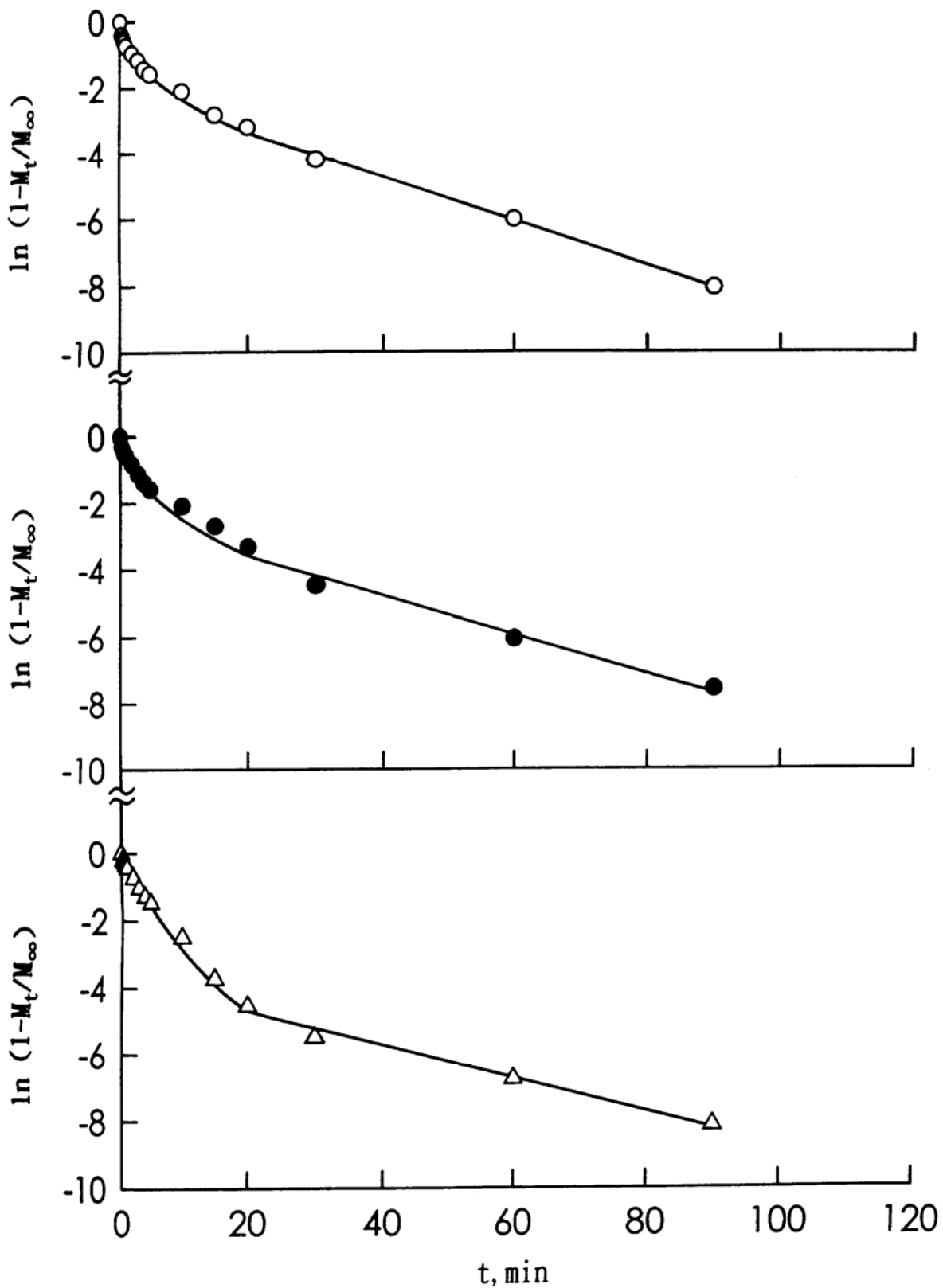


圖7. 吸附溫度為 $30^{\circ}C$, 吸附液起始pH值為4, Cr(VI)起始濃度為 $10^{-3} \sim 10^{-2} M$, $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ 與 t 關係圖: (\circ) $10^{-3} M$, (\bullet) $2 \times 10^{-3} M$, (\triangle) $4 \times 10^{-3} M$.

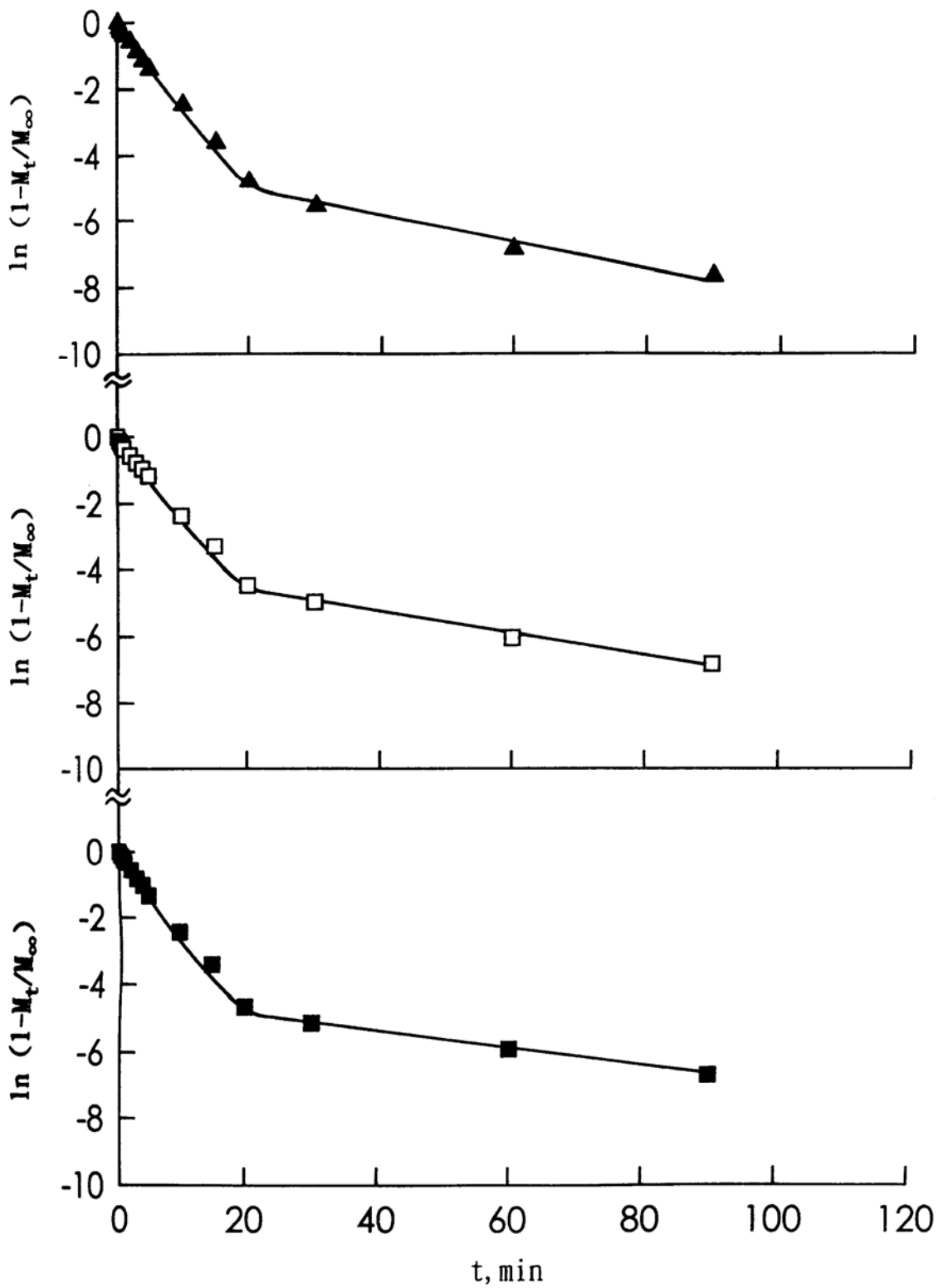
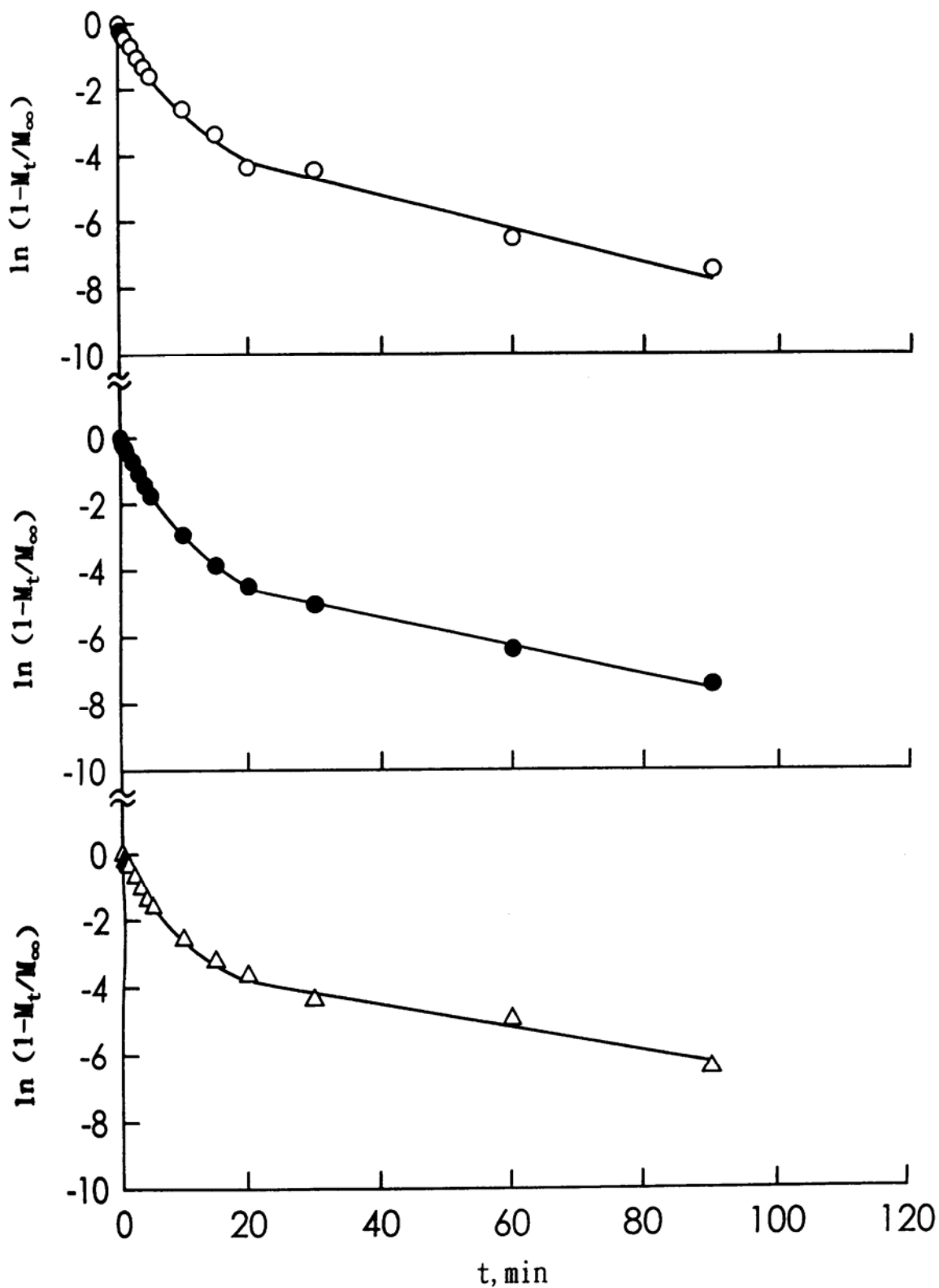


圖8. 吸附溫度為 30°C , 吸附液起始pH值為4, Cr(VI)起始濃度為 $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{M}$, $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ 與 t 關係圖:(▲) $6 \times 10^{-3}\text{M}$, (□) $8 \times 10^{-3}\text{M}$, (■) 10^{-2}M .



■9. 吸附溫度為 $30^{\circ}C$, 吸附液起始pH值為10, Cr(VI)起始濃度為 $10^{-3} \sim 10^{-2} M$, $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ 與 t 關係圖: (○) $10^{-3} M$, (●) $2 \times 10^{-3} M$, (△) $4 \times 10^{-3} M$.

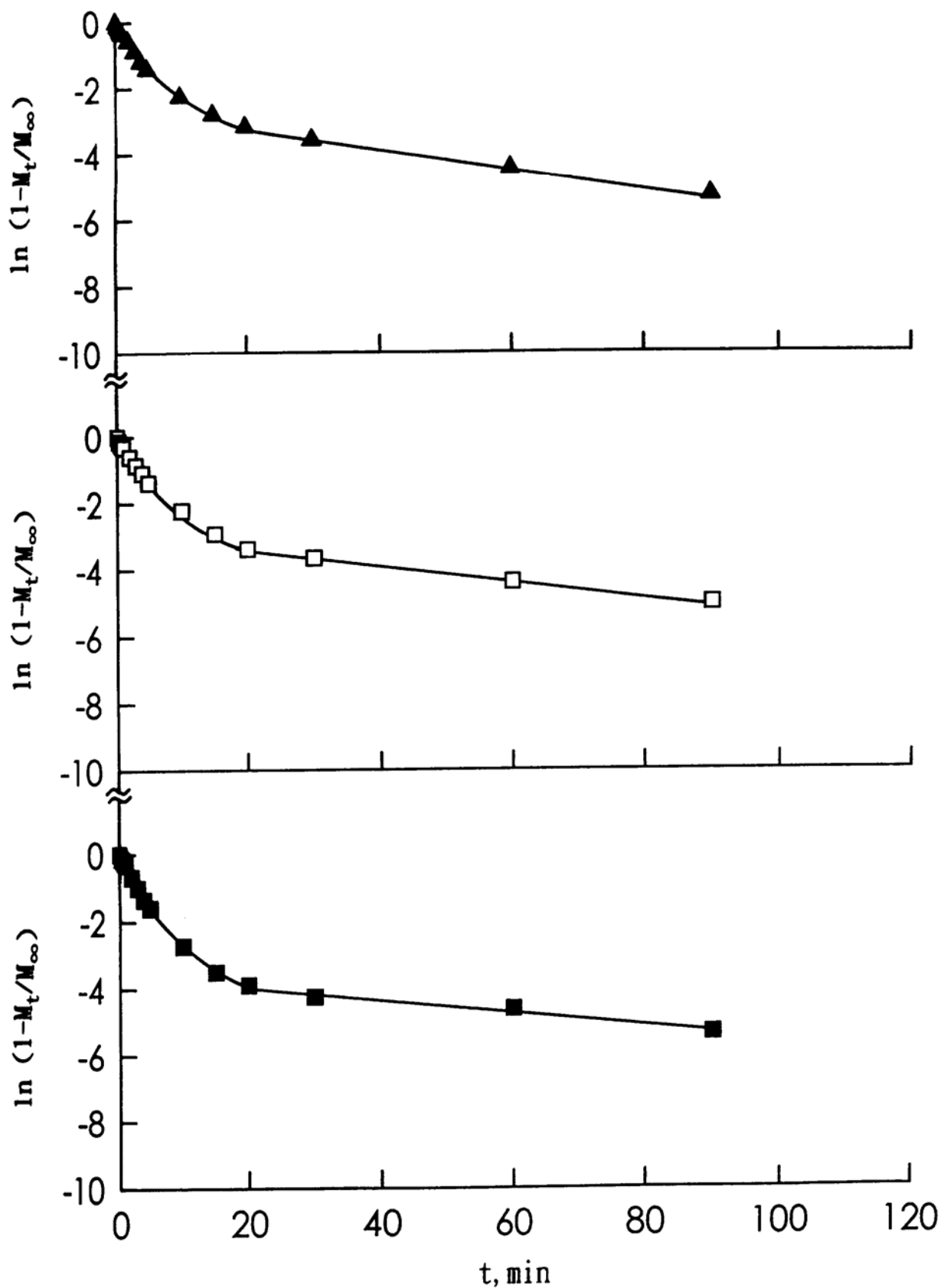


圖10. 吸附溫度為 30°C , 吸附液起始pH值為10, Cr(VI)起始濃度為 $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{M}$, $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ 與 t 關係圖:(▲) $6 \times 10^{-3}\text{M}$, (□) $8 \times 10^{-3}\text{M}$, (■) 10^{-2}M .

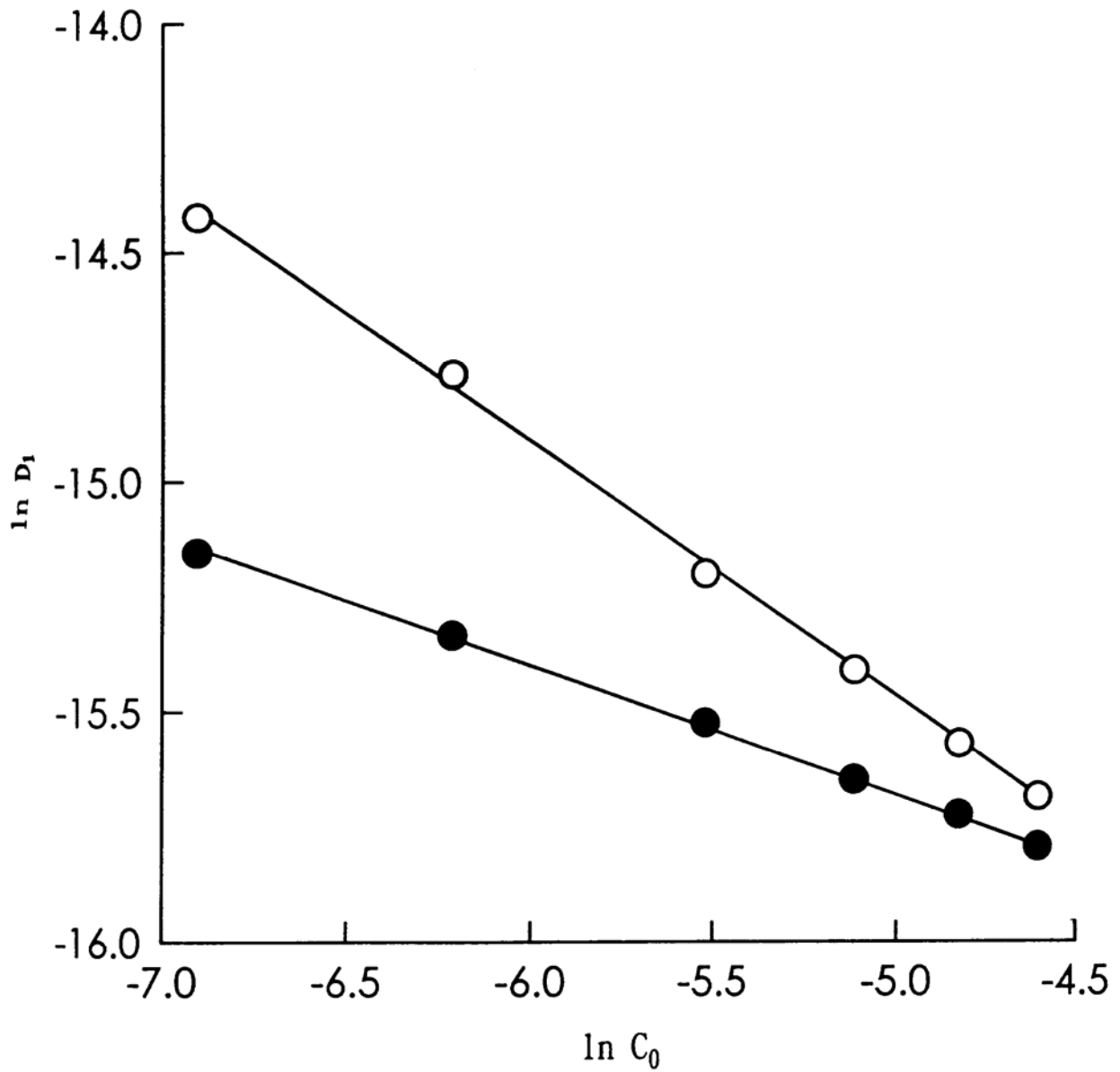


圖11. 吸附溫度為30°C, 吸附液起始pH值為4和10, Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M, 短時間擴散係數(D_1)與Cr(VI)起始濃度(C_0)關係
圖:(○)pH=4, (●)pH=10.

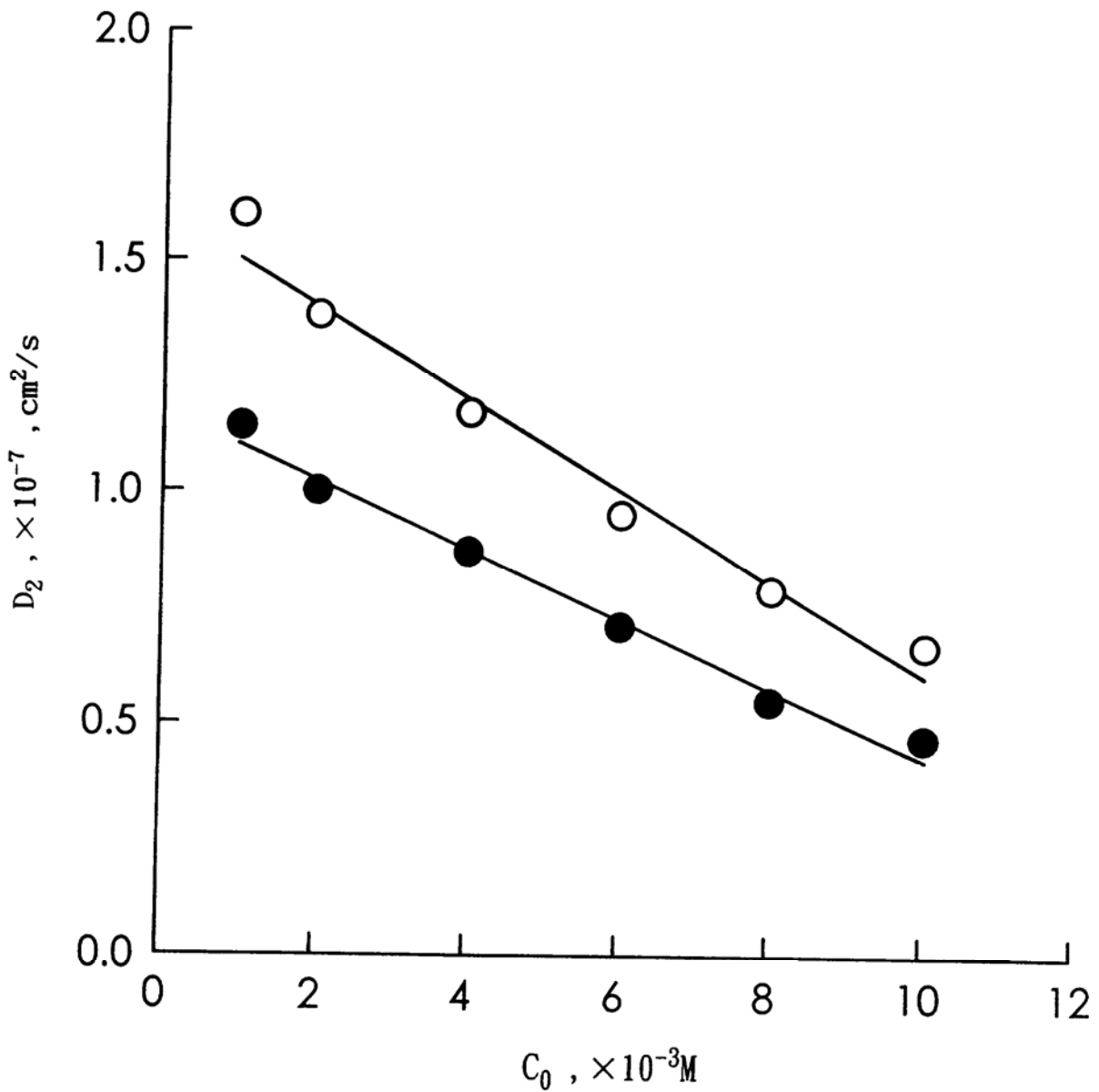


圖12. 吸附溫度為 30°C , 吸附液起始pH值為4和10, Cr(VI)起始濃度為 $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{M}$, 長時間擴散係數(D_2)與Cr(VI)起始濃度(C_0)關係圖:(○)pH=4, (●)pH=10.

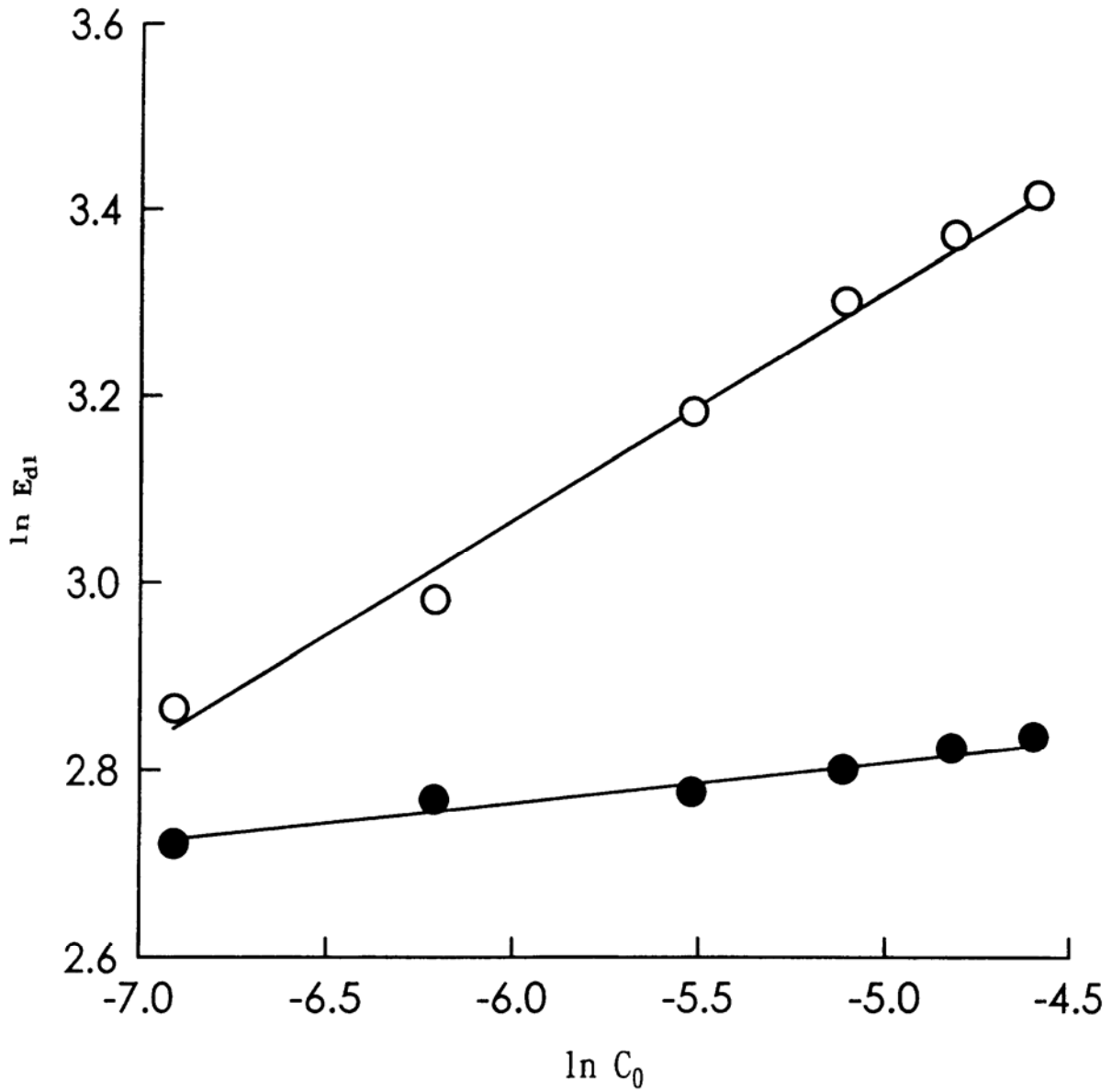


圖13. 吸附液起始pH值為4和10, Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M, 短時間擴散活化能(E_{d1})與Cr(VI)起始濃度(C_0)關係圖:
 (○)pH=4, (●)pH=10.

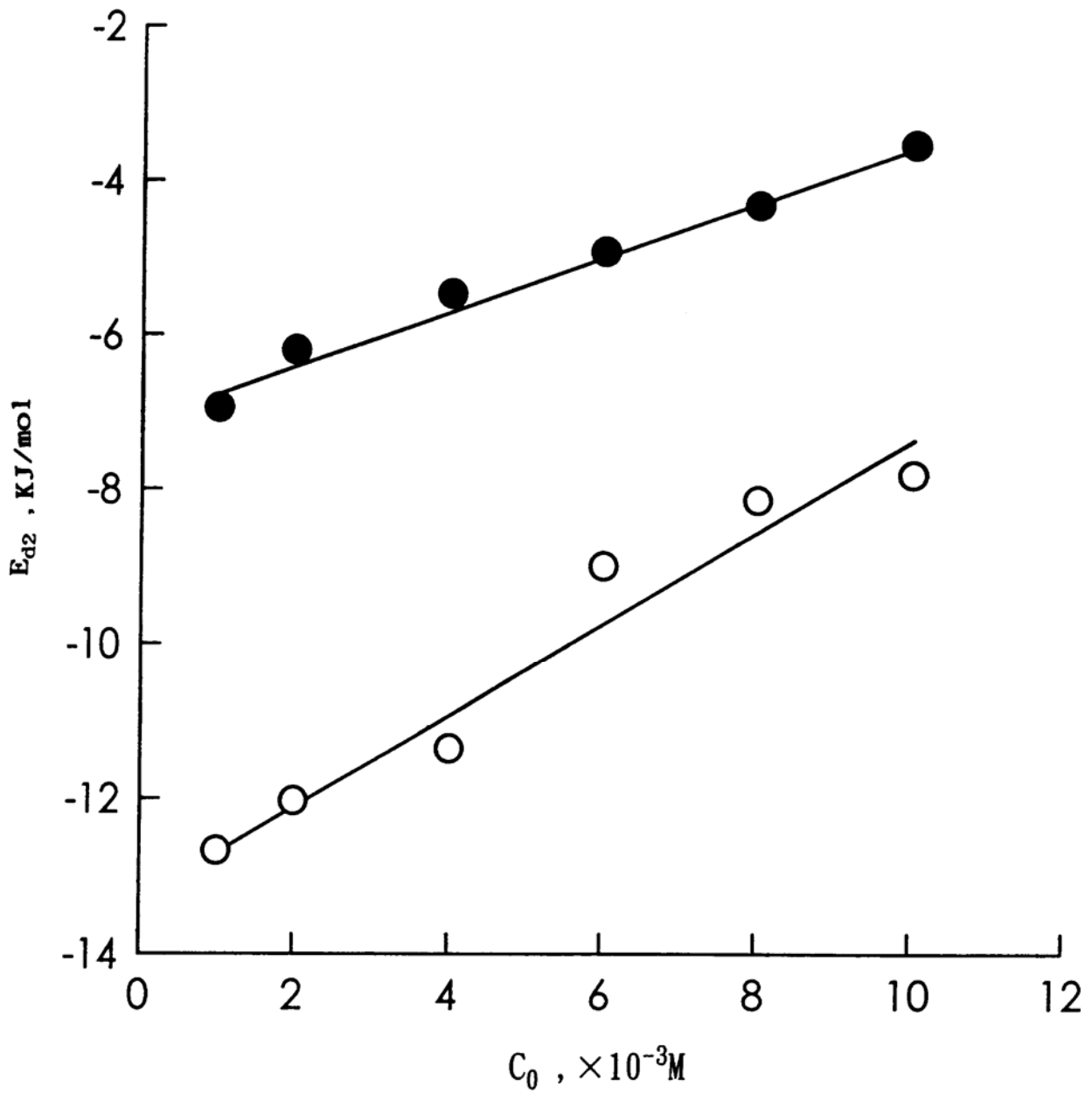


圖14. 吸附液起始pH值為4和10, Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ $10^{-2}M$,
 長時間擴散活化能(E_{d2})與Cr(VI)起始濃度(C_0)關係圖:
 (\circ)pH=4, (\bullet)pH=10.

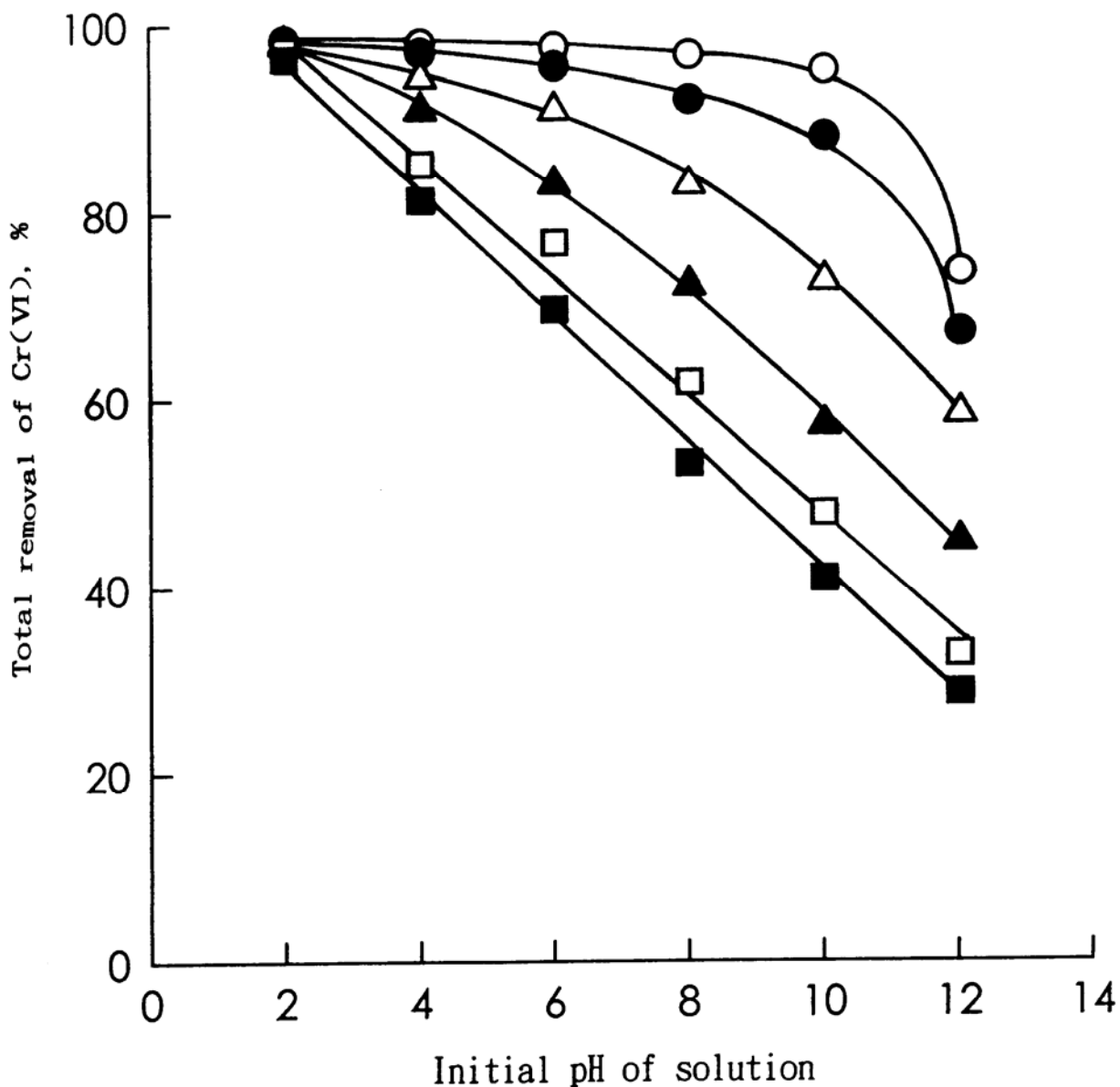


圖15. 吸附溫度為30°C, 吸附液起始pH值為2~12, Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M, 吸附劑對Cr(VI)的去除率與起始pH值關係圖:
 (○) 10^{-3} M, (●) 2×10^{-3} M, (△) 4×10^{-3} M, (▲) 6×10^{-3} M,
 (□) 8×10^{-3} M, (■) 10^{-2} M.

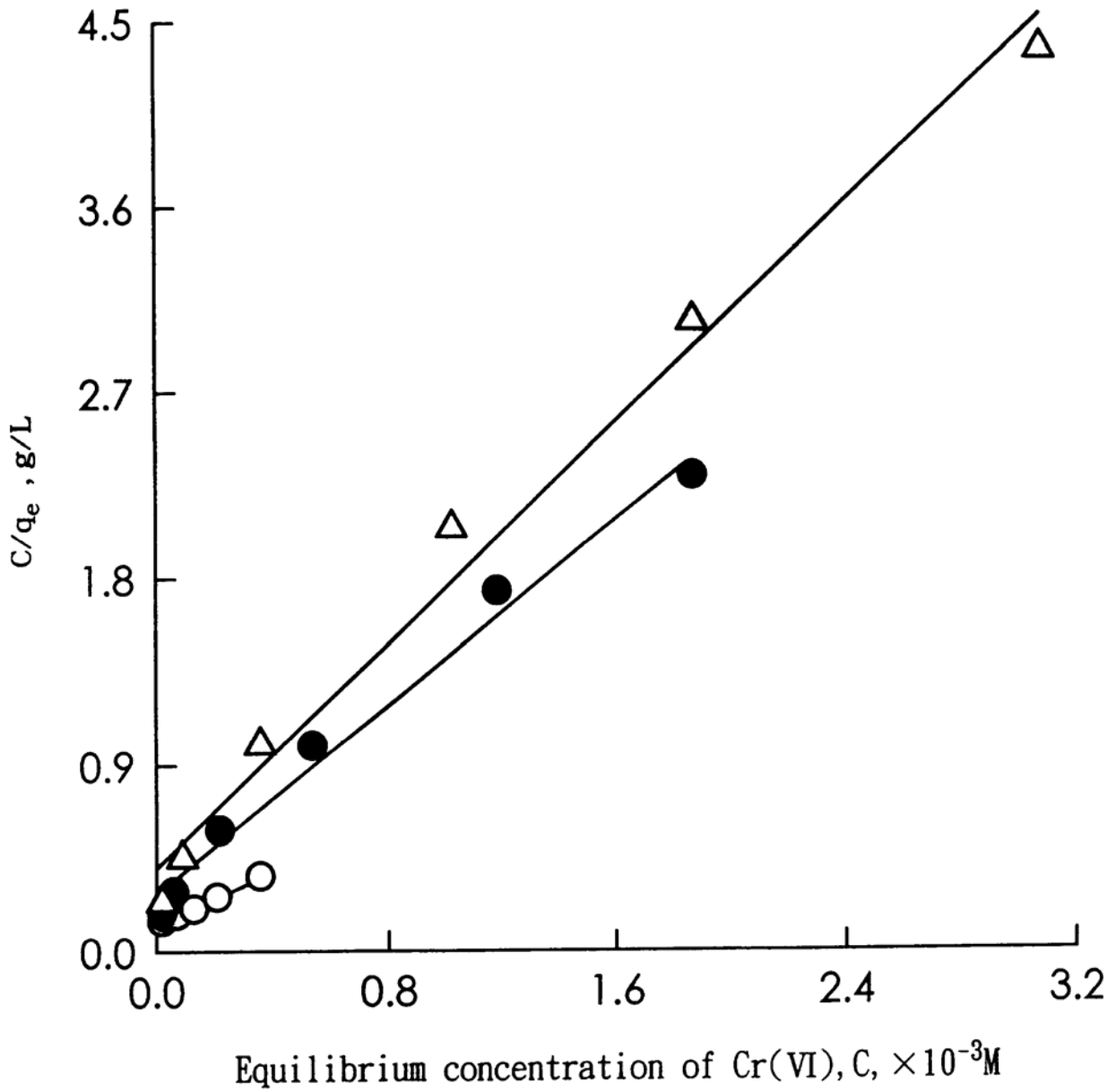


圖16. 吸附溫度為 30°C , 吸附液起始pH值為2~6, Cr(VI)起始濃度為 $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{M}$, C/q_e 與 C 之關係圖: (\circ)pH=2, (\bullet)pH=4, (\triangle)pH=6.

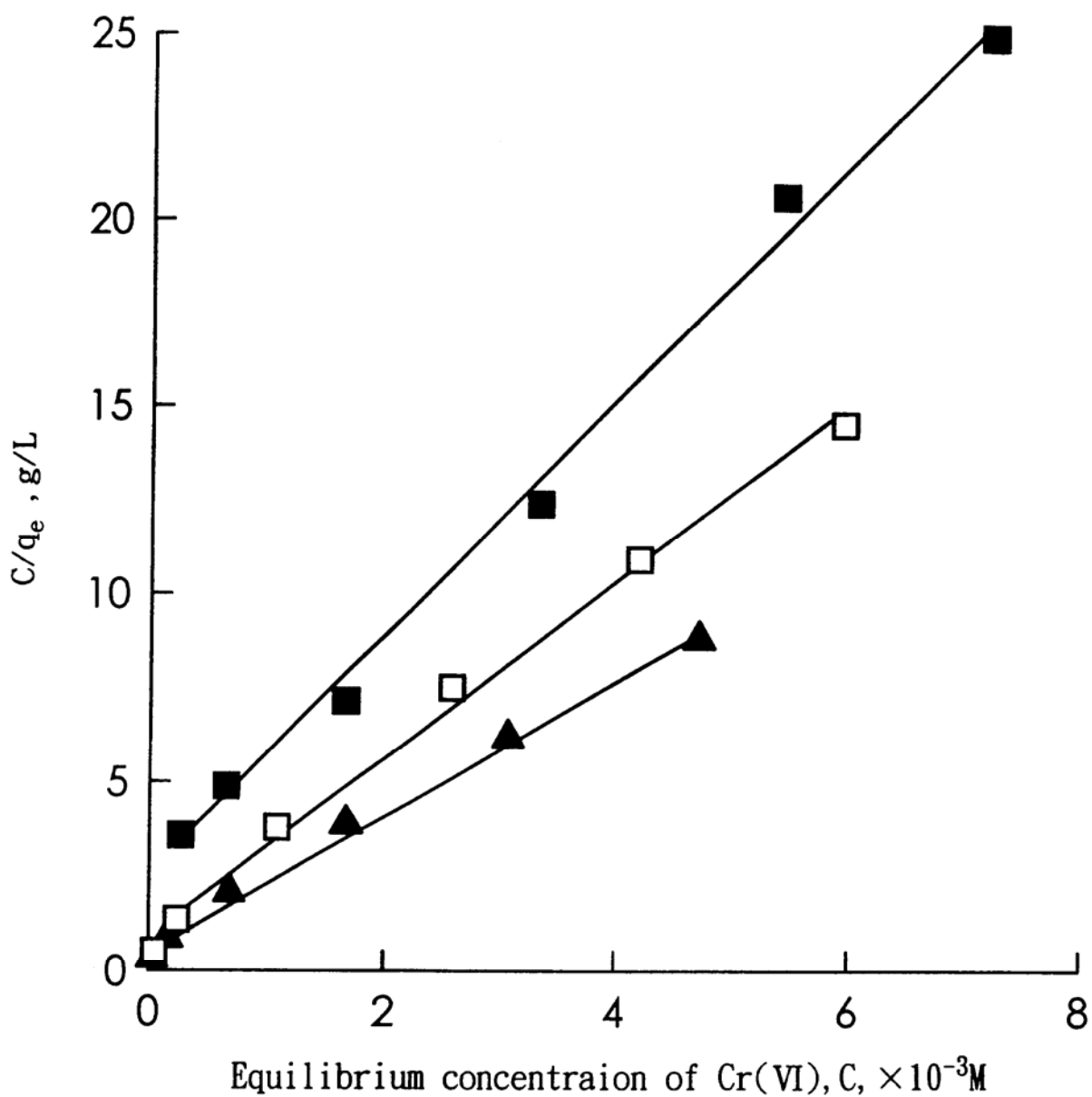


圖17. 吸附溫度為 $30^{\circ}C$, 吸附液起始pH值為8~12, Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ $10^{-2}M$, C/q_e 與 C 之關係圖:(\blacktriangle)pH=8, (\square)pH=10, (\blacksquare)pH=12.

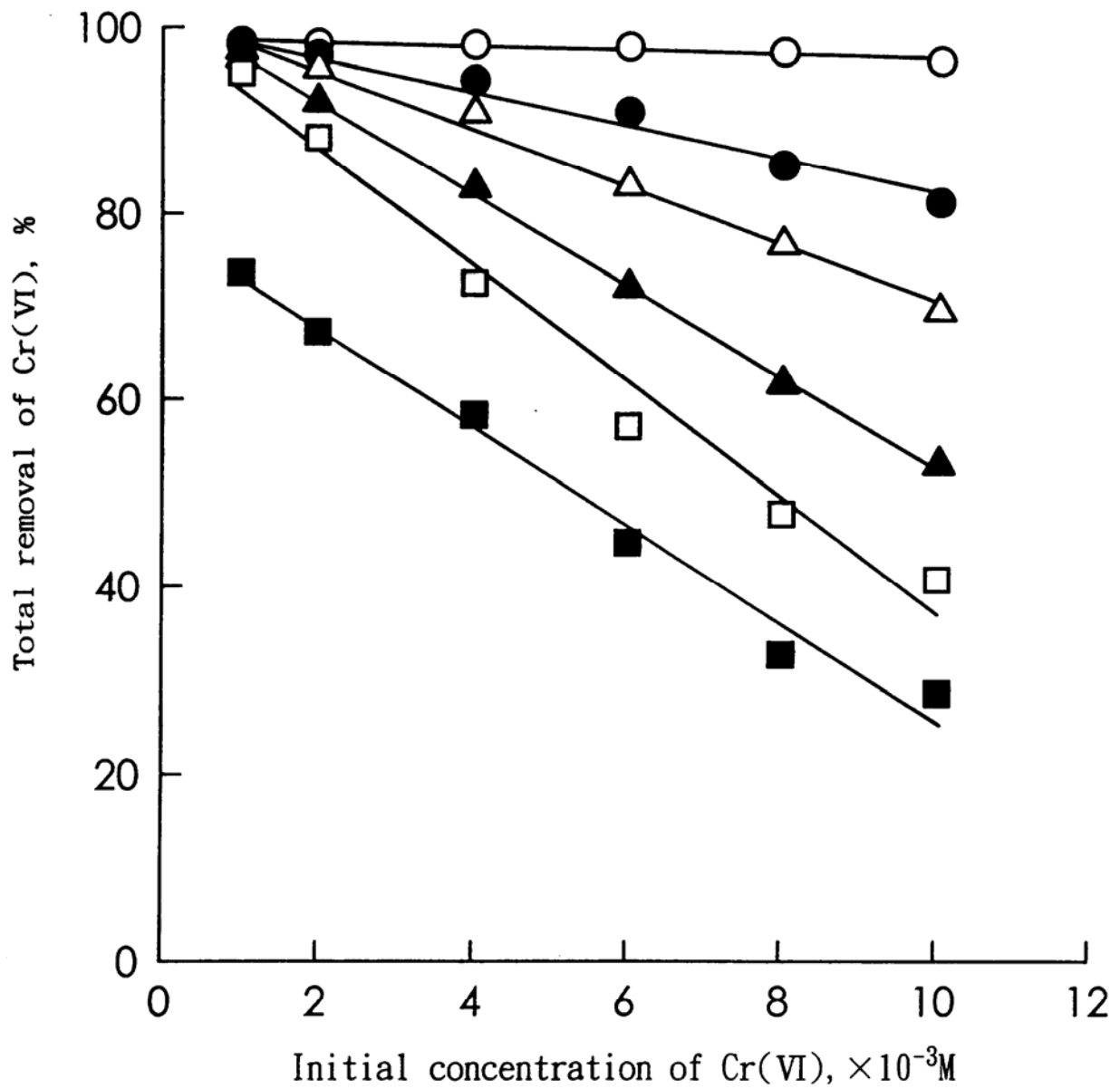


圖18. 吸附溫度為 $30^{\circ}C$, 吸附液起始pH值為2~12, Cr(VI)起始濃度為 $10^{-3} \sim 10^{-2}M$, 吸附劑對Cr(VI)的去除率與起始濃度關係圖:
 (○)pH=2, (●)pH=4, (△)pH=6, (▲)pH=8, (□)pH=10, (■)pH=12.

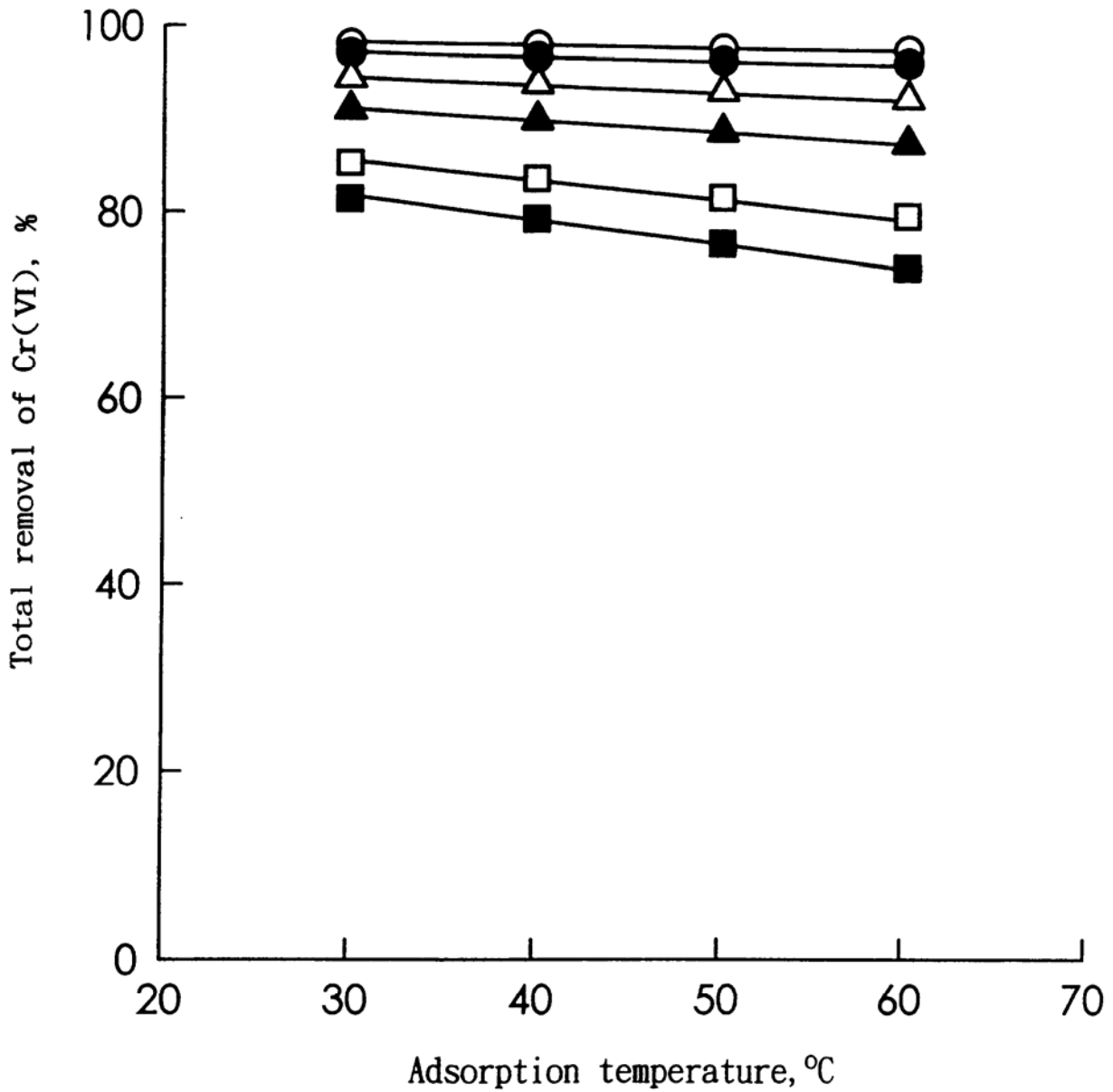


圖19. 吸附溫度為30°C、40°C、50°C和60°C, 吸附液起始pH值為4, Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M, 吸附劑對Cr(VI)的去除率與吸附溫度關係圖:(○) 10^{-3} M, (●) 2×10^{-3} M, (△) 4×10^{-3} M, (▲) 6×10^{-3} M, (□) 8×10^{-3} M, (■) 10^{-2} M.

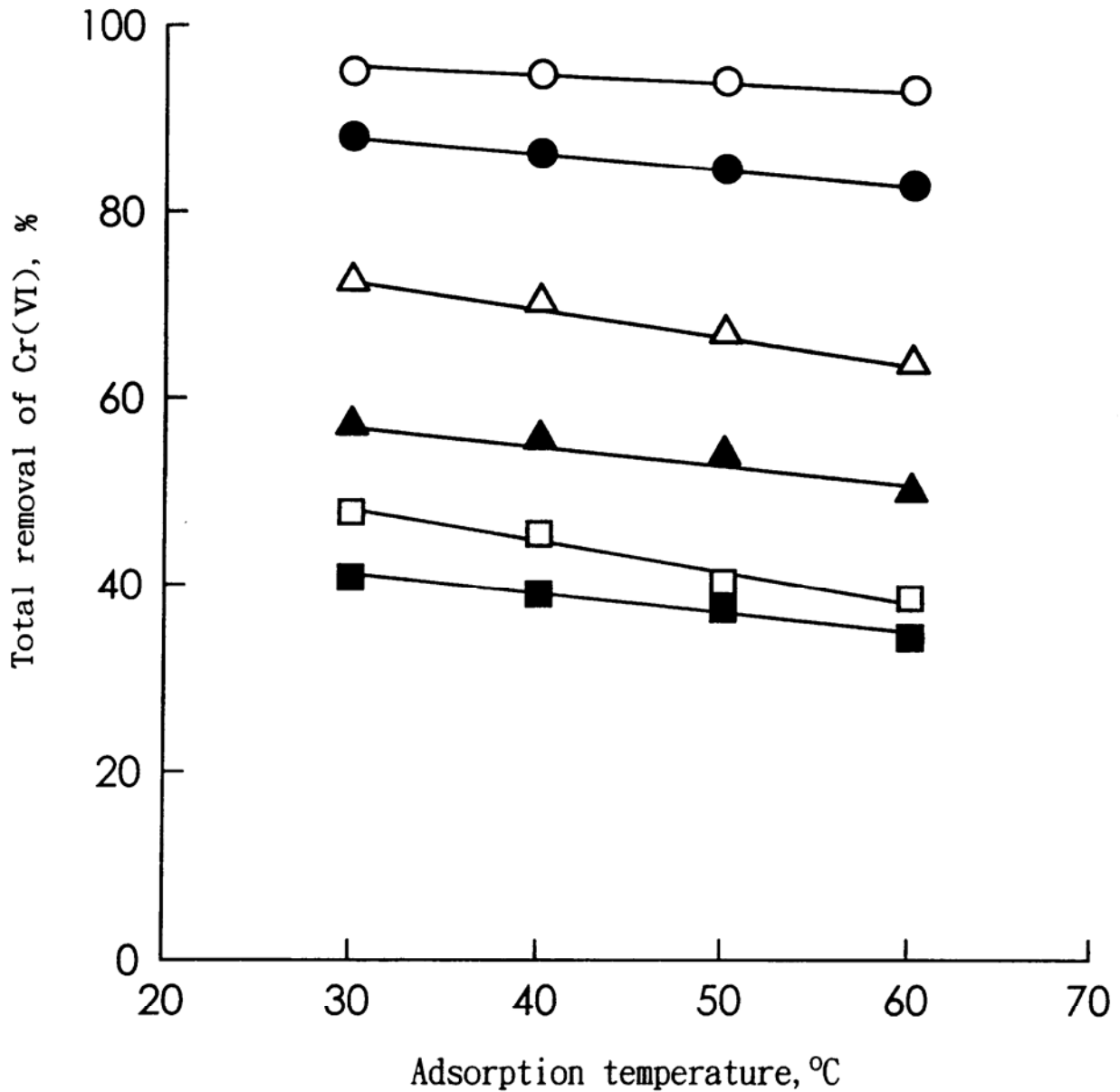


圖20. 吸附溫度為30°C、40°C、50°C和60°C, 吸附液起始pH值為10, Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M, 吸附劑對Cr(VI)的去除率與吸附溫度關係圖:(○) 10^{-3} M, (●) 2×10^{-3} M, (△) 4×10^{-3} M, (▲) 6×10^{-3} M, (□) 8×10^{-3} M, (■) 10^{-2} M.

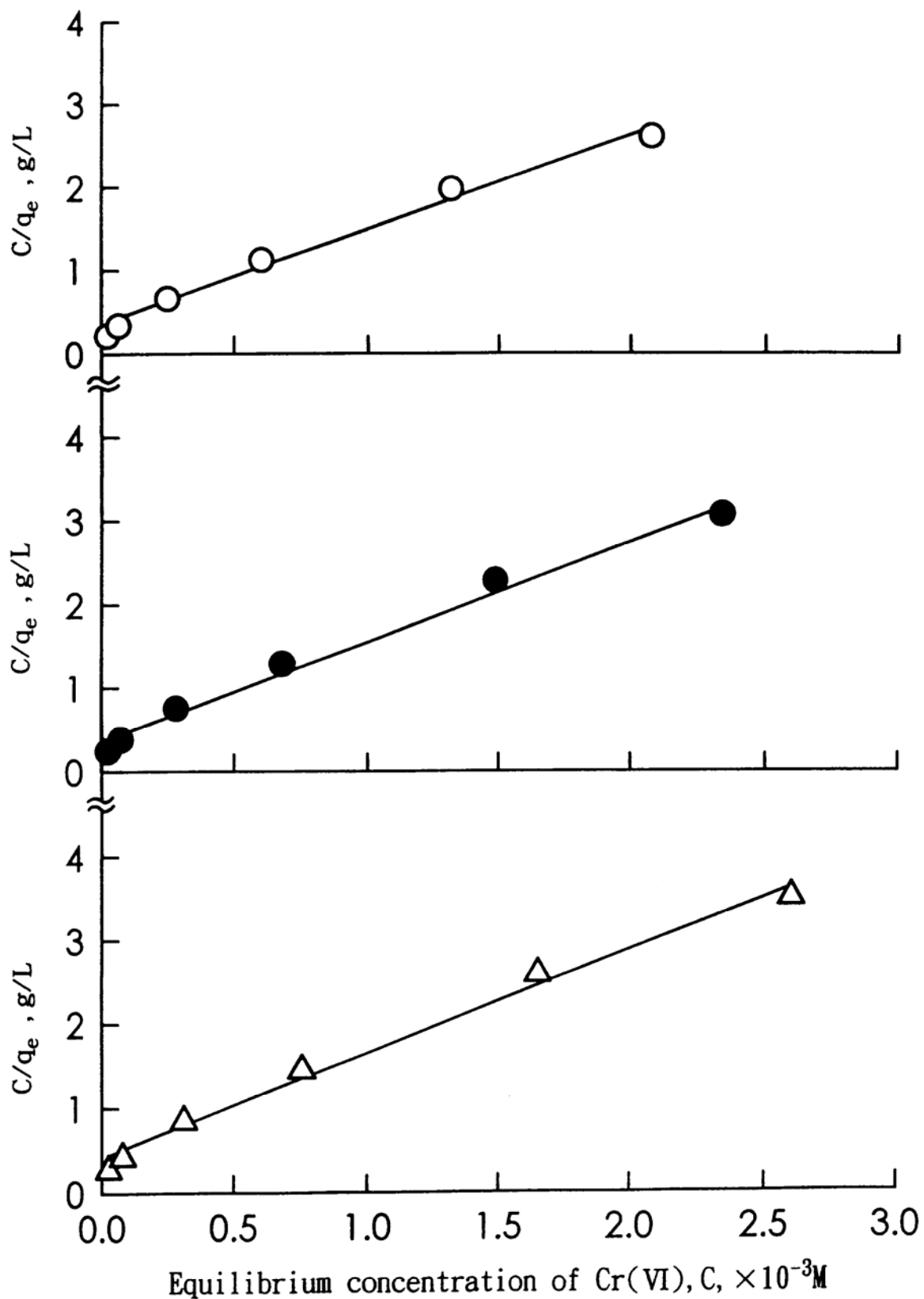


圖21. 吸附溫度為 40°C 、 50°C 和 60°C , 吸附液起始pH值為4, Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2}M , C/q_e 與 C 關係圖:(○) 40°C , (●) 50°C , (△) 60°C .

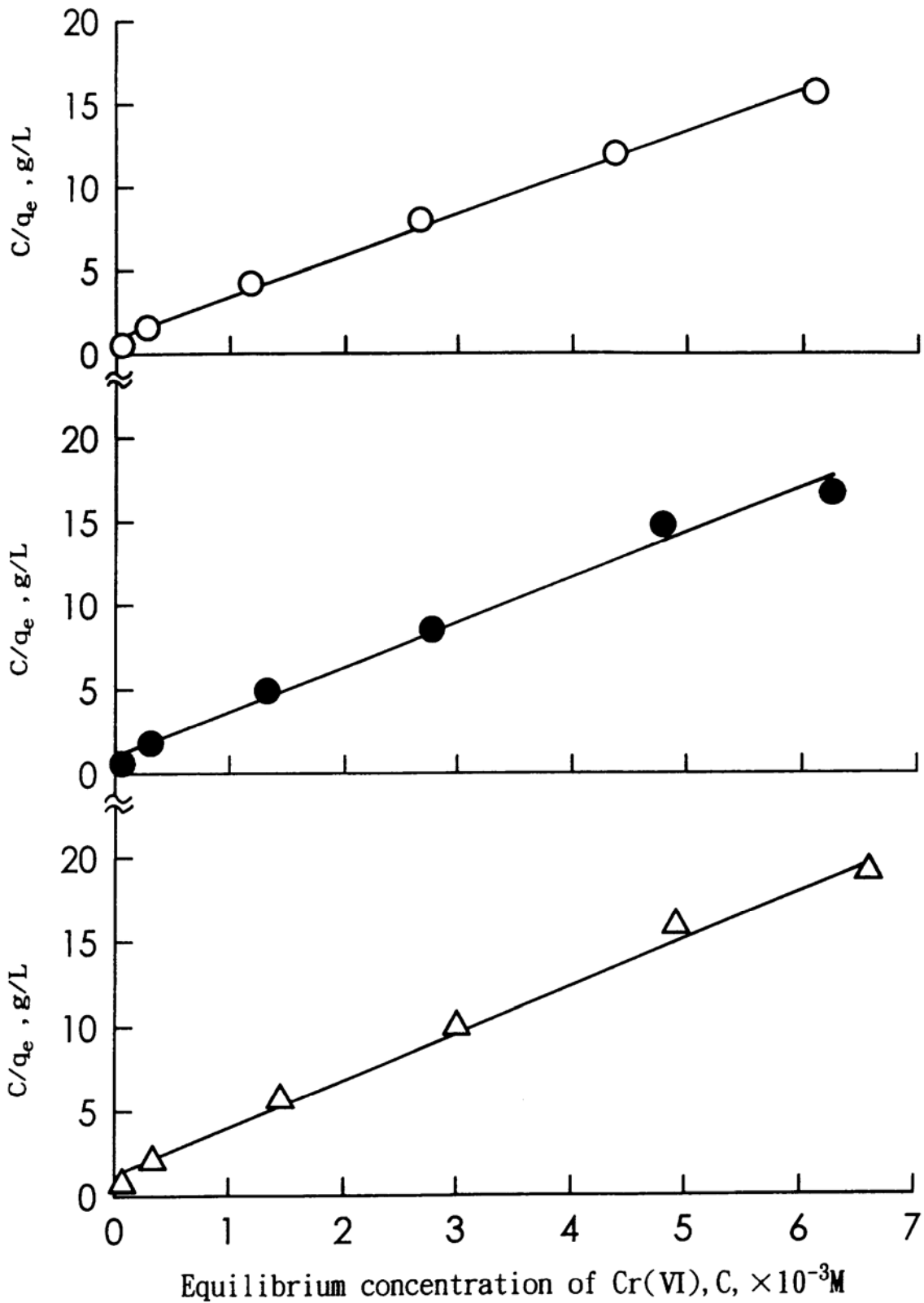


圖22. 吸附溫度為40°C、50°C和60°C, 吸附液起始pH值為10, Cr(VI)起始濃度為 10^{-3} ~ 10^{-2} M, C/q_e 與 C 關係圖:(○)40°C, (●)50°C, (△)60°C.