



National Ilan University

Bulletin of College  
of Engineering  
<http://engineering.niu.edu.tw/main.php>

國立宜蘭大學工程學刊第五期, 75-98 頁, 2009 年 3 月

Bulletin of College of Engineering, National Ilan University, NO. 5, P. 75-98, Mar.. 2009

# 酒廠污泥吸附水中銅之研究

吳伊柔<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) 能有效吸附水中鎳、鉻、鉛等金屬，但對於吸附水中銅的效果則並不清楚。本研究目的主要為探究酒廠污泥吸附銅之機制，並以光學顯微鏡、元素分析儀 (EA)、能量分散光譜儀 (EDS)、紅外線 (IR) 等儀器研究污泥之型態與特徵。由紅外線的分析顯示羧基是酒廠污泥的主要官能基，以  $-COO^-$  及  $-COOM^+$  的形態存在。污泥有機質含量約 38%，陽離子交換容量為  $625 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。污泥對銅之吸附較符合 Langmuir 等溫吸附模式及假二階吸附模式。在吸附穩定時，污泥吸附銅之  $\Delta G^\circ$  範圍為  $-20.69 \sim -24.29 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，而  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  分別為  $5.048 \text{ kJ mol}^{-1}$  和  $91.05 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，為物理性吸附，屬於自發性且吸熱的反應，故高溫時有利於吸附效果。污泥吸附銅的顆粒內部擴散係數隨溫度、銅濃度、污泥粒徑的增加而增強。銅對污泥粒子的總體擴散 (bulk diffusion) 約發生在反應期間的第 0  $\sim 3$  分鐘，第 6  $\sim$  15 分鐘為顆粒內部擴散，其後銅和污泥粒子間的質量傳送則趨近平衡。

**關鍵詞：**銅、污泥、吸附、顆粒內部擴散、物理性分離



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

Yi-Rou Wu<sup>1</sup> Cheng-Chung Liu<sup>2</sup>

1. Student of Department of Environmental Engineering, National Ilan University
2. Associate professor of Department of Environmental Engineering, National Ilan University

## Abstract

Wine processing waste sludge (WPWS) has been shown to be an effective sorbent for sorption of nickel, lead and chromium, but the sorption for copper (Cu) in aqueous solution by WPWS have not been conducted. The objective of this study was to explore the sorption mechanism of WPWS for Cu. The further characteristics of WPWS were also determined by optical microscopy, elemental analyzer (EA), energy-dispersive spectrometry (EDS) and infrared (IR) machines. From IR analysis of WPWS revealed that carboxyl was the major functional group ( $-\text{COO}^-$  and  $-\text{COOM}^+$ ). The sludge contained high organic matter (38%) and cation-exchange capacity (CEC, 625 cmolc kg<sup>-1</sup>). The WPWS sorption isotherms of Cu are only well described by the Langmuir sorption isotherm. A pseudo-second-order sorption kinetic model describes successfully the kinetics of sorption of Cu onto WPWS at different operation parameters (i.e., temperature, initial Ni concentration, and particle size).

Under the steady-state reaction conditions, the Gibb free energy ( $\Delta G^\circ$ ) ranges from  $-20.69$  to  $-24.29$  kJ mol<sup>-1</sup>, and the  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  are  $5.048$  kJ mol<sup>-1</sup> and  $91.05$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, respectively, indicating that higher temperature favors spontaneous reaction for Cu sorption by WPWS. According to the thermodynamic sorption parameters under steady-state conditions, this sorption is a spontaneous and endothermic reaction. The intraparticle diffusion coefficients of Cu sorption increase with increase in temperature, Cu concentration and particle size of WPWS. The bulk diffusion of Cu<sup>2+</sup> onto WPWS was observed when the sorption was conducted in 0-3 minutes and the intraparticle diffusion 6-15 minutes. After 20 minutes until the experiments ending, mass transfer of Cu to WPWS was slow down markedly near in equilibrium.

**Key words :** copper, sludge, sorption, intraparticle diffusion, physical separation

## 一、前言

銅原子序為 29，地殼中的含量僅 0.005%，但卻是人類使用量相當高的金屬，自然界中多以金屬銅和正二價形態存在。銅具有生物累積性，有些貝類或植物能累積大量的銅於體內。銅是人體的必需元素，其生理作用包括鐵的吸收與利用、維生素 C 的代謝、肌肉纖維的成份、紅血球的生成、骨骼的形成與維護等（陳健民，2004）。銅並非屬於強毒性的金屬，但食用過量仍會造成胃痛、腸炎、急性肝炎及腎臟毒害（Gardea-Torresdey et al., 1996）。銅的污染可來自電鍍工業、印刷電路板、金屬煉製業、紡織業、電池工業和礦業的廢水排放（Iqbal and Edyvean, 2004）。

重金屬廢水處理技術方式包括：蒸發法、離子交換法、螯合劑錯合法、電解沉積法、電透析法、逆滲透、生物處理、化學沉澱法和吸附法（Mohan and Singh, 2002），其中吸附法為常用的處理方式。現今有數種天然或人工合成的固體當成吸附劑，以活性碳的使用最為便利，但昂貴的費用限制其廣泛的應用（Reed, 1996）。近年工業和農業廢棄物被當成吸附劑上，並應用於廢水處理，如泥炭（Ho and Mckay, 2000）、製酒蒸餾之殘渣、甲殼素（Wu et al., 2001）、活性污泥（Stasinakis et al., 2003；Lee and Davis, 2001）等。

活性污泥吸附重金屬的能力已廣為人知，至今有相當之研究。未消化之活性廢水污泥通常作為增進土肥的功用，但經過超音波照射後，卻會改變其物化特性，如：溶解性化學需氧量、蛋白質和粒徑分布，在照射十五分鐘後並且貯存三天，可增加活性污泥吸附重金屬量 45% (Commenges- Bernole and Marguerie, 2009)，而不同污泥有不同的重金屬去除率 (Zhou, Zhou and Zhan, 2004)。活性污泥為一種生物吸附劑，其低廉價格與吸附重金屬、染料和有機化合物的能力受人注目 (Aksu and Akpinar, 2001)，而吸附重金屬如銅、鉻、鉛和鋅的能力、速率遠大於有機質 (Yesim Salik, Berya Tatar, Tulin Kutsal, 2003)。微生物活性

污泥去除鎘、鉻、鎳和鋅等重金屬的限制濃度約 10 mg L<sup>-1</sup> (Chua et al., 1999)。

酒廠污泥因含有豐富的有機質，對水中重金屬應是良好的吸附劑，因此利用酒廠污泥來移除水中之有毒重金屬—銅，除了廢棄污泥可再利用外，同時也可以解決污泥的棄置問題。因此本研究目的擬利用光學顯微鏡、元素分析儀 (EA)、能量分散光譜儀 (EDS)、紅外線 (IR) 等儀器及應用物理性分離法來探討污泥的組成特性，進而探討酒廠污泥移除水中銅的效果及作用機制，並進行其動力學與熱力學之相關研究。

## 二、材料與方法

### 2-1 污泥的樣品備製及其特徵

#### 2-1-1. 污泥樣品備製

酒廠污泥取自宜蘭酒廠混凝沉澱池與終沉池之混合污泥，經風乾後，以篩網分成 50-100、100-140、140-200 及 > 200 mesh 的各種粒徑，其平均直徑分別為 0.297 mm、0.149 mm、0.105 mm 和 < 0.105 mm。過篩後的酒廠污泥經 40 °C 脫水乾燥後儲存於 4 L 容器中。

#### 2-1-2. 污泥的型態特徵

利用 1 : 1.5 土水比以 pH 計測定污泥酸鹼值；光學顯微鏡（放大率 60X）觀察其微型態；元素分析儀 (Elemental analyzer, 機型 Heraeus varioIII-NCH) 測得碳、氫、氮含量，污泥的有機質含量可由有機碳含量乘以係數 1.724 估算；能量分散光譜儀 (Energy-dispersive spectrometry, EDS, 機型 Kevex Level 4，為 Hitachi S-2400 的附屬設備)，可鑑定原子量大於 11 的元素種類並半定量之；陽離子交換容量 (Cation Exchange Capacity, CEC) 以醋酸銨交換法測得 (Rhoades, 1982)；使用 35% 過氧化氫去除污泥的有機質，以 X-光繞射儀 (Rigaku Miniflex) 測定，比較原始污泥和去有機質污泥 X-光繞射光譜間的差異；

分別取 1 mg 室溫狀態及經24小時高溫處理（25°C、250°C、350°C、550°C）之污泥，混合300 mg KBr並研磨壓製成錠片，以紅外線光譜儀（Galactic Industries Corp. BIO-RAD Fis-7）鑑定官能基種類，掃描之波數範圍為 400~4000 cm<sup>-1</sup>。配製土水比 1:100之污泥水溶液(100~140 mesh)，分別於10、30、50°C以 110 rpm 振盪反應 2 小時後，以0.45 μm濾膜過濾，使用總有機碳分儀（DOHRMANN Phoenix 8000）測定濾液的可溶性有機碳含量。

### 2-1-3. 污泥的物理性分離

根據Sohi (2001) 土壤有機質和無機礦物兩部份結合強度的大小，以物理性分離之技術，可將土壤有機質分成 Free organic matter、Intra-aggregate、Organomineral三部份。其中以Free organic matter和無機礦物的結合力最小，只要在1.6~1.8 g cm<sup>-3</sup> 的NaI溶液中用手劇烈搖晃，便可與原來的團粒剝離，而Organomineral則是有機質與無機組成強力結合的部份，劇烈搖晃及超音波震盪都無法將二者分開；Intra-aggregate與無機礦物結合的強度則介於上述二者之間。各類有機質之分離與取得流程如圖 1 所示。

本研究皆使用分析級試藥和去離子水。以 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 配製成 1000 mg Cu L<sup>-1</sup> 儲備溶液，再以去離子水稀釋成各實驗濃度，並用 NaOH 和 HNO<sub>3</sub> 調整至實驗之 pH 值。

## 2-2 實驗理論

### 2-2-1. 等溫吸附模式

將實驗數據代入 Langmuir 和 Freundlich 吸附模式分析，以其相關性的高低，推測污泥吸附實驗金屬的方式，並求得最大吸附量（黃淑珊，2003）。

### 2-2-2. 熱力學研究

利用Van't Hoff 熱力學方程式計算ΔG°（自由能）、ΔH°（焓）、ΔS°（熵）（黃淑珊，2003）。根據（Jaycock and Parfitt, 1981）的理論，物理吸

附  $\Delta G^\circ$  為  $0 \sim -20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，化學吸附為  $-80 \sim -400 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

### 2-2-3. 動力吸附模式

將一系列不同時間點的濃度數據，代入假一階和假二階吸附模式，計算其相關性。研究不同的溫度、濃度和粒徑對吸附效能的影響，求取各條件下的反應速率常數。並利用不同溫度下的反應速率常數，求得吸附反應的活化能，用以判斷污泥對金屬吸附的類型（黃淑珊，2003）。

假一階吸附式如下：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

假二階吸附式如下：

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

$k_1$  和  $k_2(\text{min}^{-1})$  為速率常數， $q_t (\text{mg g}^{-1})$  代表在  $t (\text{min})$  時間的吸附量， $q_e$  則是反應平衡時的吸附量。

### 2-2-4. 顆粒內部擴散模式

本研究探討溫度、濃度和粒徑對內部擴散的影響，求取其內部擴散係數，並了解吸附反應中質量傳送的情形。Weber and Morris (1962) 所提出之模式假設條件為：(i) 溶質在  $C_0$  時分佈均勻，且  $t = 0$  時吸附劑表面溶質的濃度為 0；(ii) 溶質是以圓形的方式進行擴散，即使遇到吸附劑的死角仍維持原來方式推進；(iii) 在吸附劑顆粒周邊因質量傳輸產生的阻抗，只明顯發生在擴散的最早期。顆粒內部擴散速率可以以下式表示：

$$q = k_{id} t^{1/2} \quad (3)$$

$q$ ：時間在  $t(\text{min})$  時的吸附量 ( $\text{mg g}^{-1}$ )， $k_{id}$ ：內部擴散係數

典型的顆粒內部擴散曲線如通常由三種線型所組成：彎曲區段、線性區段、平穩區段。線性階段代表重金屬離子在污泥團粒內大、小孔隙中的擴散，截取此區段的線性梯度（斜率）即為內部擴散係數( $k_{id}$ )。

## 2-3 實驗方法

### 2-3-1. 等溫吸附實驗

取 1.0 g 乾重酒廠污泥 (粒徑 100~140 mesh)，分別加至 100 ml 不同濃度的金屬溶液中。pH 5.0 銅溶液：20、40、60、80、100、125、150、200 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 調整金屬溶液之 pH，以 110 rpm 振盪反應 2 小時後，以 0.45 μm Millipore 注射過濾器過濾，使用原子吸收光譜儀分析濾液之實驗金屬濃度。全部樣品均以三重複處理。

### 2-3-2. 動力學實驗

不同溫度：1.0 g 乾重污泥 (100~140 mesh) 加入 100 ml 銅溶液 (pH 5.0、100 mg L<sup>-1</sup>)，反應溫度為 10、30、50°C。

不同濃度：1.0 g 污泥 (100~140 mesh) 加入之 100 ml 銅溶液 (pH 5.0, 40、70、100、130、160 mg L<sup>-1</sup>)，反應溫度為 30°C。

不同粒徑：1.0 g 污泥 (50~100、100~140、140~200、>200 mesh) 加入 100 ml 銅溶液 (pH 5.0、100 mg L<sup>-1</sup>)，反應溫度為 30°C。

上述金屬污泥溶液經 110 rpm 振盪反應，在 1.5、3、6、9、12、15、20、25、30、40、50、70、90、120 分鐘吸取適量懸浮液，迅速以 0.45 μm 過濾器過濾，再用原子吸收光譜儀偵測濾液的金屬濃度。

## 三、結果與討論

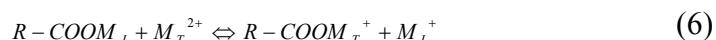
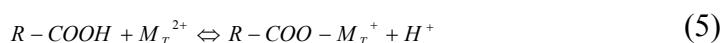
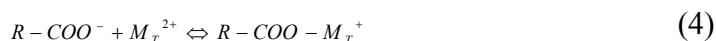
### 3-1 酒廠污泥之特徵

#### 3-1-1. 污泥的總體組成

由表 1 顯示，酒廠污泥呈現弱酸的性質、高的 CEC 值和有機物質含量，理論上擁有龐大的吸附位址，而鐵、矽、鈣、磷、氮是含量較豐的元素。高含量的矽則來自矽藻土（主成分為石英）；以壓濾式脫水機濃縮污泥時，可使用矽藻土

鋪在濾布之上，防止濾布被污泥快速阻塞，因此少量的矽藻土便混入脫水的污泥中。由光學顯微鏡的觀察 (60X) 顯示 (圖 2)，污泥團粒的大小有極明顯的差距，且污泥團粒並非完全由有機組成包覆無機組成所構成，也無法明確分辨何者屬於有機組成，或是屬於無機組成。由於污泥具高有機質含量，可能對其無機組成的吸收峰造成干擾或遮蔽效應，但比較去有機質污泥和未經任何處理的原始污泥，二者的 XRD 光譜並無明顯的差異(圖 3)，表示酒廠污泥除石英 (0.334 nm) 以外，並無任何結晶性礦物。

由紅外線光譜 (圖 4) 顯示， $1650\text{ cm}^{-1}$  附近的強吸收是由  $-\text{COO}^-$  中  $\text{C}=\text{O}$  鍵 (Carbonyl) 之伸縮運動所造成。污泥經  $250^\circ\text{C}$  的處理， $1650\text{ cm}^{-1}$  的吸收依舊明顯，但經  $350^\circ\text{C}$  處理後便明顯減弱，若經  $550^\circ\text{C}$  處理，則吸收帶完全消失。這顯示酒廠污泥的羧基在  $250^\circ\text{C}$  以上便快速裂解。由於  $1730\sim1740\text{ cm}^{-1}$  附近並沒有強的吸收，因此推測羧基主要以  $-\text{COO}^-$  及  $-\text{COOM}^+$  的形態存在。 $-\text{COOH}$  形態者數量較少 (Gardea-Torresdey, 2002)；M 可能為 K、Na、Ca、Mg、Mn、Fe、Al 等元素。因此認為羧基是酒廠污泥和過渡性金屬離子進行配位及產生交互作用的主要場所。其吸附機制可表示為



在  $1380\text{ cm}^{-1}$  處的另一強的吸收，經  $250^\circ\text{C}$  處理後此吸收帶便消失，初步推測是由 alkyl 之  $\text{C}-\text{H}$  伸縮運動所產生的吸收 (Ghoreishi and Haghighi, 2003)，此看法卻在物理性分離處理後被推翻。 $1020\sim1150\text{ cm}^{-1}$  的強吸收帶，經室溫至  $550^\circ\text{C}$  處理後仍維持其強度，研判是由矽藻土中石英的  $\text{Si}-\text{O}$  振動 (White and Roth, 1982) 所貢獻；而在  $1032\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收也可能與微生物細胞壁上的幾丁質、甲殼素或蛋白質中  $\text{C}-\text{N}$  之伸縮運動有關，在此極有可能被強大的  $\text{Si}-\text{O}$  吸收帶所遮蔽，畢竟酒廠污泥氮含量約 1.6 %。在  $1516\text{ cm}^{-1}$  (代表苯環上  $\text{C}-\text{C}$  的伸縮運動)(Gerasimowicz and Byler, 1985)附近並沒有明顯的吸收，顯示

污泥芳香族的結構較少(Reveille et al., 2003)。

### 3-1-2. 污泥的物理性分離

經物理性分離處理，酒廠污泥僅能分離出 Free organic matter 和 Organomineral 兩部份，這或許是污泥本身的性質便是如此，以超音波的操作條件無法將 Intra-aggregate 部份從團粒中分離出來，畢竟 Sohi 的物理性分離是針對田間土壤所設計的。

由 圖 5 可知 Free Organic matter 和 Organomineral 的光譜並無明顯差異，這顯示酒廠污泥有機和無機組成趨向均勻的分佈，即使是團粒較強和團粒較弱的部份，其組成可能差不了多少。值得注意的是  $1380\text{ cm}^{-1}$  的強吸收帶，竟然在物理性分離後幾乎消失殆盡，原先推測這是有機質之 alkyl 的 C-H 伸縮運動，因為此吸收帶在經  $250^{\circ}\text{C}$  的處理後便消失，而 C-H 鍵結被歸類為易燃燒分解的有機質成份；可是物理性分離中並未有加熱處理，卻有使用大量去離子水洗掉碘化鈉的過程。目前推測  $1380\text{ cm}^{-1}$  的強吸收帶可能是由污泥所含的硝酸鹽所造成，當此物被水洗去時，此吸收便消失；硝酸根在  $1380\text{ cm}^{-1}$  附近有強的吸收 (Yang et al., 2006)。

### 3-2 等溫吸附研究

由圖 6 和表 2 顯示，污泥吸附銅的行為較符合 Langmuir 等溫吸附模式 ( $r^2 = 0.996 \sim 0.999$ )。由表 3 可知， $K_L$  和  $Q_m$  隨溫度的上升增加而增加，顯示酒廠污泥在高溫時對銅的吸附量有增加的趨勢，且在  $50^{\circ}\text{C}$  時其最大吸附量可達  $14.26\text{ mg g}^{-1}$ 。另一方面，酒廠污泥吸附銅較不符合 Freundlich 吸附模式 ( $r^2 = 0.901 \sim 0.945$ )。

熱力學數據列於表 3。 $\Delta G^\circ$  隨溫度上升而有增加的趨勢 ( $-20.69 \sim -24.29\text{ kJ mol}^{-1}$ )，當  $\Delta G^\circ$  為負值時，表示酒廠污泥對銅的吸附為自發性反應。若以  $\Delta G^\circ$  數值的大小判斷 (Jaycock and Parfitt, 1981)，銅和酒廠污泥間的交互作用屬於較強的物理性吸附。這個結果與活化能計算相同， $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  分別

為  $5.048 \text{ kJ mol}^{-1}$  和  $91.05 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;  $\Delta H^\circ > 0$  時表示酒廠污泥吸附銅為吸熱反應， $\Delta S^\circ > 0$  時表示酒廠污泥對銅的吸附傾向於高的亂度。因此酒廠污泥對銅的吸附屬於自發性反應且高溫時有利銅的吸附。

### 3-3 吸附動力學研究

#### 3-3-1.溫度的影響

由圖 7 a 顯示，酒廠污泥吸附銅的量隨溫度的上升而增加，這是吸熱反應的特徵。不同溫度處理中，假二階模式比假一階有較高的相關性（表 4），10、30、50°C 條件下的速率常數分別為  $0.032$ 、 $0.068$ 、 $0.072 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 。經由 Arrhenius 方程式計算污泥吸附銅的活化能  $E_a$  約為  $6.961 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。根據 Sparks (1989) 的說法，酒廠污泥對銅的吸附屬於物理性吸附。而吸附反應活化能小者，代表容易被吸附，本研究中 50°C 所需的活化能最小。

10、30、50°C 處理的可溶性總有機碳分別為  $42.4$ 、 $53.0$ 、 $84.6 \text{ mg L}^{-1}$ ，顯示當溫度上升時，水中污泥的結構可能隨著溶出物的增加而發生更大的變化，尤其以 30 和 50°C 之間的溶出量差距較大。溶出的有機碳可增加重金屬被錯合的機會，污泥有機質的構造也可能因為高溫的影響而變得為膨鬆，吸附位址的總數因而增加。

#### 3-3-2.濃度的影響

由圖 8 a 可知，各濃度處理在反應 2 小時後溶液中殘存銅的量分別為 28.7% ( $160 \text{ mg L}^{-1}$ )、23.5% ( $130 \text{ mg L}^{-1}$ )、17.0% ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ )、9.2% ( $70 \text{ mg L}^{-1}$ )、3.5% ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ )。無論在高或低的濃度下，酒廠污泥對於銅都有極佳的吸附移除率；尤其是低濃度者，如  $40 \text{ mg L}^{-1}$  處理去除率高達 95%，而且在反應後的 15 分鐘時就趨近最大吸附量；高濃度者 ( $160 \text{ mg L}^{-1}$ ) 去除率也可達 70%，約在反應 90 分鐘後趨近最大吸附量。故濃度小於  $160 \text{ mg L}^{-1}$  之銅廢液處理效果可達 70%。

所有的濃度處理約在 50 分鐘時可達到吸附平衡，而所得的數據較符合假二

階模式（圖 8 b），其吸附速率常數  $k_2$  分別為 0.594 ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ )、0.121 ( $70 \text{ mg L}^{-1}$ )、0.069 ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ )、0.056 ( $130 \text{ mg L}^{-1}$ )、0.043 ( $160 \text{ mg L}^{-1}$ )  $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (表 4)。

### 3-3-3. 粒徑的影響

圖 9 a 顯示銅的吸附與不同粒徑污泥之關係。在相同的污泥施用量，使用粒徑較小的污泥代表擁有較多比表面積和吸附位址，可增加重金屬的吸附量。在反應的前 20 分鐘，四者間的吸附速率差異較大，尤其以 50~100 mesh 者最為明顯，但在 20 分鐘後，四者吸附速率上的差異卻逐漸減小，推測是污泥團粒經劇烈的振盪，逐漸瓦解以致平均粒徑間的差距縮小所致，尤其是 100~140 mesh 和 140~200 mesh 二者的吸附曲線交乎交疊在一起，代表二者的團粒性質相當接近。故污泥處理廢水建議使用 100~140 mesh 便可達到很好的效果。所有的粒徑實驗在 50 分鐘內便可趨近反應平衡，將數據帶入假二階方程式後可得較高的相關 ( $r^2 = 0.998 \sim 0.999$ )，而假一階動力模式與銅的吸附相關性較差 ( $r^2 = 0.819 \sim 0.951$ )。經假二階吸附方程式之計算，銅溶液和粒徑 50~100、100~140、140~200、>200 mesh 之污泥反應後，其吸附常數  $k_2$  分別為 0.034、0.069、0.070、0.074  $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (表 4)。

根據上列數據，吾人可設計三個連通的反應槽，設有 1000 公升  $150 \text{ mg L}^{-1}$  的含銅廢水，只要於每個槽施用約 10 kg 的酒廠污泥 (100~140 mesh)，第一槽在 90 分鐘後銅濃度估計剩下  $42 \text{ mg L}^{-1}$ ，再將此濃度廢水引進第二槽，估計 15 分鐘後銅濃度剩不到  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$ ，此廢水若再經第三槽處理，可迅速將銅含量降到廢水排放標準。

### 3-4 銅之顆粒內部擴散

在不同溫度、濃度及污泥粒徑下，由  $q$  (表示時間在  $t$  時的吸附量) 對  $t^{0.5}$  作圖之結果分別見於圖 10 a、10 b 和 10 c，可發現內部擴散發生的區段有較多的變化，擴散係數  $k_{id}$  隨溫度、濃度、粒徑的增加而增大。各處理的顆粒內部擴散

係數詳見表 5。銅離子在污泥粒子內的擴散，均在反應後的三分鐘開始佔優勢，但低溫者所持續的時間較長，高溫處理者則較快進入『平穩區段』。質量傳送及擴散作用均隨溫度的上升而加快，因此  $k_{id}$  依序為  $50^{\circ}\text{C}$  ( $1.139 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ ) >  $30^{\circ}\text{C}$  ( $1.007 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ ) >  $10^{\circ}\text{C}$  ( $0.648 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ )。最高 ( $160 \text{ mg L}^{-1}$ ) 和最低濃度 ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ) 處理的擴散曲線外型差異頗大，但也觀察到  $70$ 、 $100$ 、 $130 \text{ mg L}^{-1}$  三者在外型上呈現過渡性的變化，顯示溶質的增加可逐漸改變擴散的行進方式。 $40 \text{ mg L}^{-1}$  者內部擴散的發生極不明顯，主要是污泥表面有充足的吸附位址在短時間內便吸盡原本不多的溶質，當它耗竭後能進入團粒孔隙內擴散的溶質也相對稀少。其餘四者之內部擴散皆在  $3\sim12$  分鐘間佔優勢， $15$  分鐘後便進入「平穩區段」。大量的溶質可驅策較強的內部擴散，因此  $k_{id}$  依序為  $160 \text{ mg L}^{-1}$  ( $1.768 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ ) >  $130 \text{ mg L}^{-1}$  ( $1.048 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ ) >  $100 \text{ mg L}^{-1}$  ( $1.007 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ ) >  $70 \text{ mg L}^{-1}$  ( $0.707 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ ) >  $40 \text{ mg L}^{-1}$  ( $0.276 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ )。由圖 10 c 顯示， $50\sim100 \text{ mesh}$  和  $>200 \text{ mesh}$  污泥的擴散曲線有明顯的差異， $>200 \text{ mesh}$  污泥在反應的第  $2\sim4$  分鐘時，曲線出現了近  $90$  度的轉折，顯示其擴散作用發生劇烈變化。與其他粒徑污泥比較， $>200 \text{ mesh}$  污泥因有最大的比表面積，在很短的時間內便吸附大部份的銅離子，使總體擴散在  $3$  分鐘後快速減弱，溶質減少後連帶使內部擴散作用減弱，又因最小粒子所含的皆是小孔隙，故其  $k_{id}$  值也最低僅  $0.345 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ 。 $100\sim140$  和  $140\sim200 \text{ mesh}$  二者的曲線不僅線型相似而且部份重疊，代表它們的吸附行為最相近，其  $k_{id}$  分別為  $1.007$  和  $0.927 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ 。由於  $50\sim100 \text{ mesh}$  污泥團粒內有較多大孔隙，在反應開始的第  $3\sim20$  分鐘間顆粒內部擴散較佔優勢，持續的時間也最長， $k_{id}$  值是所有粒徑中最大的達  $1.384 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ 。粒徑越小者越快到達「平穩區段」。

## 四、結論

本研究證實酒廠污泥對水中銅的移除，具有良好的吸附效果和經濟效益。酒廠污泥含豐富的有機質，而羧基是吸附重金屬最主要的吸附位址，而離子交換是污泥吸附陽離子重金屬最重要的方式。污泥是有機質與無機成分以均勻混成的方式構成污泥團粒。

酒廠污泥對銅的吸附符合 Langmuir 模式，為自發性反應且高溫時有利銅的吸附並與假二階動力模式有較高的相關性，其吸附速率隨溫度的上升而增加，卻隨金屬濃度和粒徑的增加而減少；顆粒內部擴散方面則隨溫度、金屬濃度、污泥粒徑的增加而增強。

使用酒廠污泥移除水中重金屬的優點包括：（1）污泥取得成本低，具經濟效益；（2）操作容易，只要經過風乾、磨碎、過篩就可以使用。做為大型污水處理廠的輔助處理單元，減少昂貴藥品的使用，再根據數學模式來預測金屬的移除率及動態變化，於處理廢水上提供另一項新方法，且適用於大型污水處理廠，同等亦可運用在小型營運場所之簡易單元處理上。而其缺點則因酒廠污水處理上之變異，可能會造成不同批污泥理化性質上的差異。實際應用，污泥之取得，可優先選擇性質穩定且產量豐富的廠區。

## 五、參考文獻

- 陳健民，2004，**環境毒物學**，新文京開發出版有限公司，台北，台灣。
- 黃淑珊，2003，利用酒廠污泥吸附水中鎳之研究，宜蘭技術學院學報，宜蘭，台灣。
- Aksu, Z., Akpinar, D., 2001. "Competitive biosorption of phenol and chromium(VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge," *Biochem. Eng. J.*, 7:183-193.
- Chua, H., Yu, P.H.F., Sin, S.N., Cheung, M.W.L., 1999 "Sub-lethal effects of heavy metals on activated sludge microorganisms," *Chemosphere*, 39:2681-2692.
- Commenges-Bernole, N.; Marguerie, J., 2009 "Adsorption of heavy metals on sonicated activated sludge," *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(1):83-87.

- Gardea-Torresdey, J.L.; Tang, L; Salvador, J.M., 1996 "Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of sphagnum peat moss and its different humic substances," *J. Hazard. Mater.*, 48:191–206.
- Gardea-Torresdey, J.L.; Dokken, K.; Thiemann, K.J.; Parsons, J.G.; Ramos, J.; Pingitore, N.E.; Gamez, G, 2002 "Infrared and X-ray absorption spectroscopic studies on the mechanism of chromium(III) binding to alfalfa biomass," *J. Microchem.*, 71:157-166.
- Gerasimowicz, W.V.; Byler, D.M, 1985 "Carbon-13 CPMAS NMR and FTIR spectroscopic studies of humic acids," *Soil Sci.*, 139:270-278.
- Ghoreishi, S. M.; Haghghi, R, 2003 "Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent," *Chem. Eng. J.*, 95:163-169.
- Ho, Y.S.; Mckay, G, 2000 "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat," *Water Res.*, 34(3):735-742.
- Iqbal, M.; Edyvean, R.G.J, 2004 "Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*," *Minerals Eng.*, 17:217–223.
- Jaycok, M.J.; Parfitt, G.D, 1981 "Introduction to Interfaces and the Forces Involved in Their Formation," In *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood., West Sussex, England.
- Lee, S.M.; Davis, P.A, 2001 "Removal of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge," *Water Res.*, 35(2):534-540.
- Mohan D.; Singh, K.P, 2002 "Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste," *Water Res.*, 36:2304–2318.
- Reed, B.E.; Jamil, M.; Thomas, B, 1996 "Effects of pH empty bed contact time and hydraulic loading rate on lead removal by granular activated carbon columns," *Water Environ. Res.*, 68:877-882.
- Reveille, V.; Mansuy, L.; Jarde, E.; Garnier-Sillam, E, 2003 "Characterisation of sewage sludge-derived organic matter: lipids and humic acids," *Organ. Geochem.*, 34:615-627.
- Rhoades, J.D, "Cation Exchange Capacity, 1982" In *Methods of Soil Analysis Part 2, Chemical and Microbiological Properties, 2nd Edition*," American Society of Agronomy., Madison, WI.
- Sohi, S.P.; Mahieu, N.; Arha, J.R.M.; Powlson, D.S.; Madari, B.; Gaunt, J.L, 2001 "A procedure for isolating soil organic matter fractions suitable for modeling," *Soil Sci.*

*Soc. Am. J.*, 65:1121-1128.

Sparks, D.L., 1989 "Kinetics of Soil Chemical Processes," *Academic Press: San Diego, CA.*

Stasinakis, A.S.; Thomaidis, N. S.; Mamais, D.; Karivali M.; Lekkas, T.D, 2003 "Chromium species behaviour in the activated sludge process," *Chemosphere*, 52:1059-1067.

Weber, W.J.; Morris, J.C, 1962 "Advances in water pollution research: removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption," *In Proc. Int. Conf. On Water Pollution Symp.* 2, 231-266, Pergamon Press, Oxford.,

White, J.L.; Roth, C. B, 1982 "Infrared spectrometry in Methods of soil analysis, Part 1, 2nd ed," *Klute, A., Ed.; Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI*, 291-330.

Wu, F.C.; Tseng, R.L.; Juang, R.S, 2001 "Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan," *Water Res*, 35(3):613-618.

Yang, Q.Z.; Yang, J.; Zhang, C.K, 2006, " Synthesis and properties of cordycepin intercalates of Mg-Al-nitrate layered double hydroxide," *Int. J. Pharm*,326:148-152.

Yeşim Saç, Berya Tatar, Tülin Kutsal, 2003 "Biosorption of Pb(II) and Cu(II) by activated sludge in batch and continuous-flow stirred reactors," *Bioresource Technology*, 87(1):27-33.

Zhou, L. X.; Zhou, S. G.; Zhan, X. H., 2004 "Sorption and Biodegradability of Sludge Bacterial Extracellular Polymers in Soil and Their Influence on Soil Copper Behavior," *J. Environ. Qual.*, 33:154-162.

表 1 酒廠污泥的化學組成與性質

pH	6.2±0.2
CEC ( $\text{cmol}_\text{c} \text{ kg}^{-1}$ )	625±9.2
Organic matter content (%)	38.2±1.8
N ( $\text{cmol} \text{ kg}^{-1}$ )	1.6%
K ( $\text{cmol} \text{ kg}^{-1}$ )	0.6%
Ca ( $\text{cmol} \text{ kg}^{-1}$ )	5.9%
Mg ( $\text{cmol} \text{ kg}^{-1}$ )	0.6%
Fe ( $\text{cmol} \text{ kg}^{-1}$ )	17%
Al ( $\text{cmol} \text{ kg}^{-1}$ )	1.7%
Mn ( $\text{cmol} \text{ kg}^{-1}$ )	0.06%
P ( $\text{cmol} \text{ kg}^{-1}$ )	4.6%
S ( $\text{cmol} \text{ kg}^{-1}$ )	3.0%
Si ( $\text{cmol} \text{ kg}^{-1}$ )	5.2%

表 2 酒廠污泥吸附銅之 Langmuir 和 Freundlich 等溫吸附常數與相關係數

Temp (°C)	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m$	$K_L$	$r^2$	$K_F$	$n$	$r^2$
10	10.46	0.104	0.996	1.124	1.77	0.945
20	11.59	0.113	0.999	1.085	1.24	0.915
30	12.65	0.123	0.998	1.146	1.16	0.901
40	13.53	0.132	0.999	1.222	1.23	0.923
50	14.26	0.134	0.999	1.254	1.22	0.913

表 3 酒廠污泥吸附銅之 Langmuir 常數 ( $Q_m$  and  $K_L$ )、相關係數 ( $r^2$ ) 和熱力學常數

Temp (°C)	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mol <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <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	10.46	6,601	0.104	0.996	-20.69		
20	11.59	7,172	0.113	0.999	-21.63		
30	12.65	7,789	0.123	0.998	-22.57	5.048	91.05
40	13.53	8,386	0.132	0.999	-23.51		
50	14.26	8,491	0.134	0.999	-24.29		

表 4 在不同溫度、濃度和污泥粒徑處理下，由假一階及二階模式所求得的酒廠污泥吸附銅的反應速率常數( $k_2$ )、相關係數( $r^2$ )及活化能

Treatments	$r^2$		$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ mole <sup>-1</sup> )	Activated Energy
	1 <sup>st</sup> order	2 <sup>nd</sup> order			
Temperature	10°C	0.962	0.999	0.032	6.961
	30°C	0.951	0.999	0.068	
	50°C	0.947	0.999	0.072	
Concentration	40 mg L <sup>-1</sup>	0.643	1.000	0.594	
	70 mg L <sup>-1</sup>	0.831	0.999	0.121	
	100 mg L <sup>-1</sup>	0.887	0.999	0.069	
	130 mg L <sup>-1</sup>	0.908	0.999	0.056	
	160 mg L <sup>-1</sup>	0.938	0.999	0.043	
Particle size	50-100 mesh	0.890	0.998	0.034	
	100-140 mesh	0.951	0.999	0.069	
	140-200 mesh	0.896	0.999	0.070	
	> 200 mesh	0.819	0.999	0.074	

表 5 酒廠污泥在不同溫度、濃度及污泥粒徑下，與銅吸附所得之內部擴散速率係數

Temp (°C)	$k_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$k_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	Particle size (mesh)	$k_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )
10	0.648	40	0.276	50~100	1.384
30	1.007	70	0.707	100~140	1.007
50	1.139	100	1.007	140~200	0.927
		130	1.048	>200	0.345
		160	1.768		

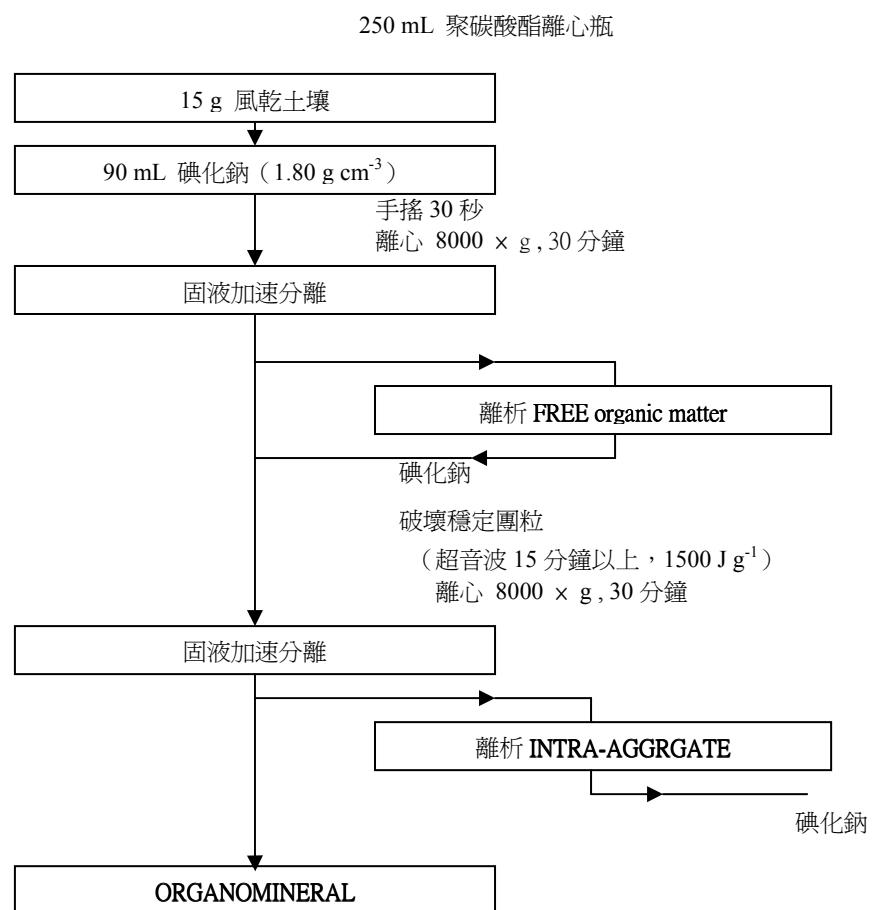


圖 1 土壤有機質物理性分離操作流程圖 ( Sohi et al., 2001 )

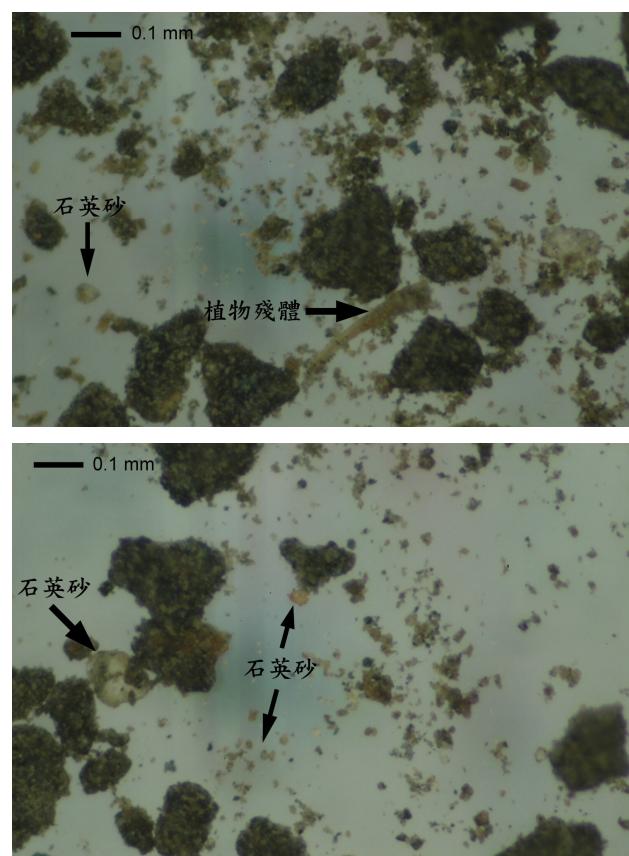


圖 2 光學顯微鏡下酒廠污泥的外觀 ( $60\times$ )

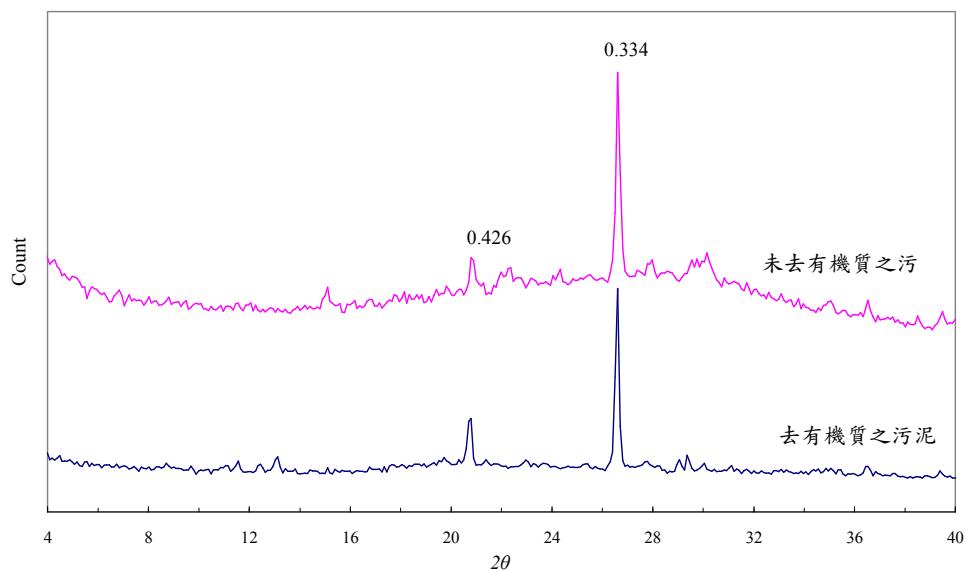


圖 3 酒廠污泥的 X 光繞射圖譜 (100~140 mesh)

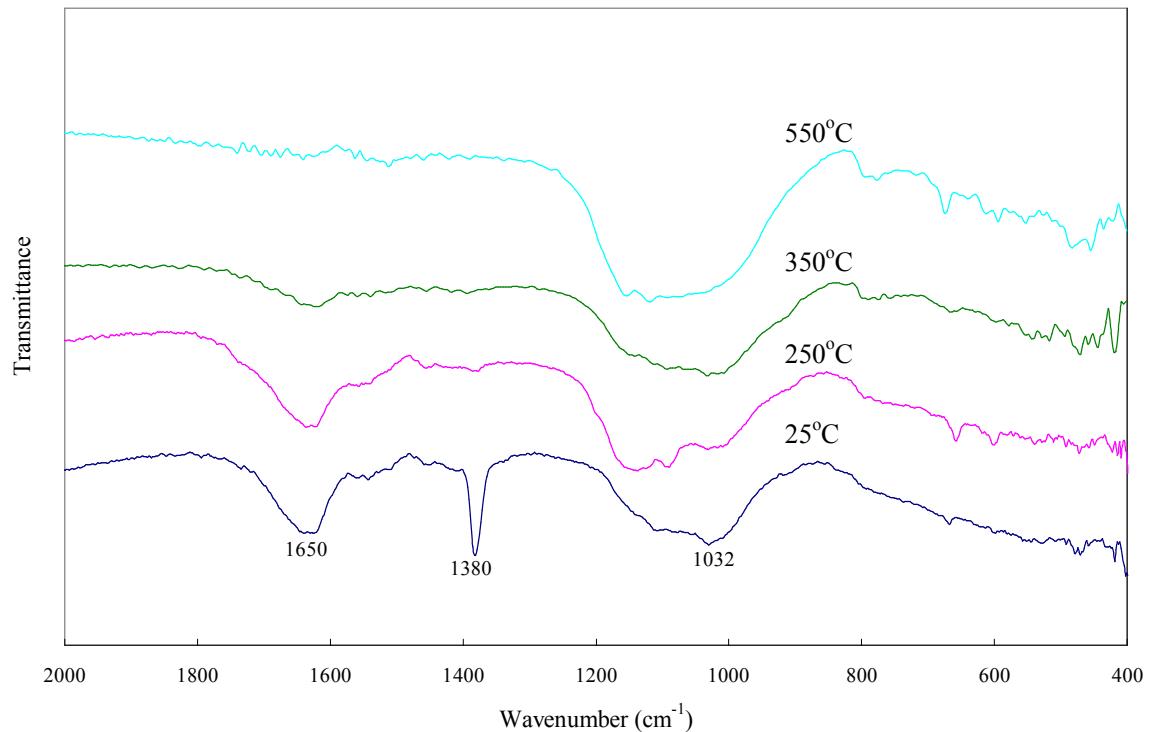


圖 4 經不同溫度處理污泥之紅外線光譜（宜蘭酒廠污泥 100~140 mesh）

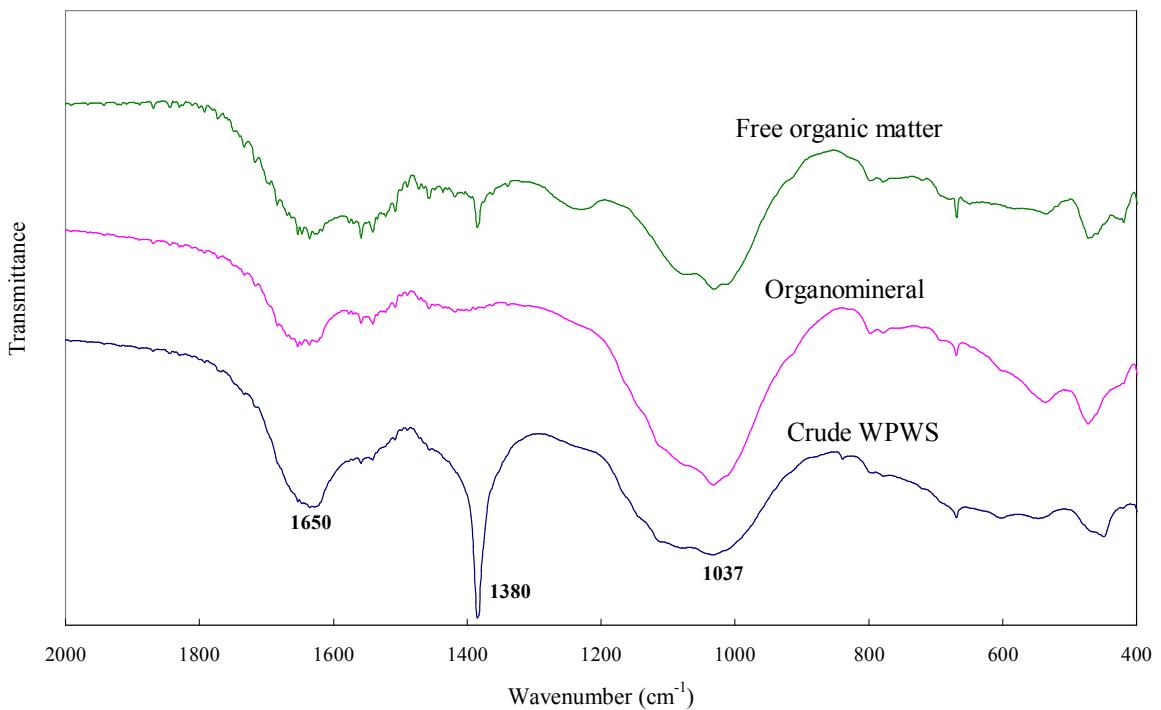


圖 5 原始酒廠污泥以及物理性分離後污泥的 IR 光譜

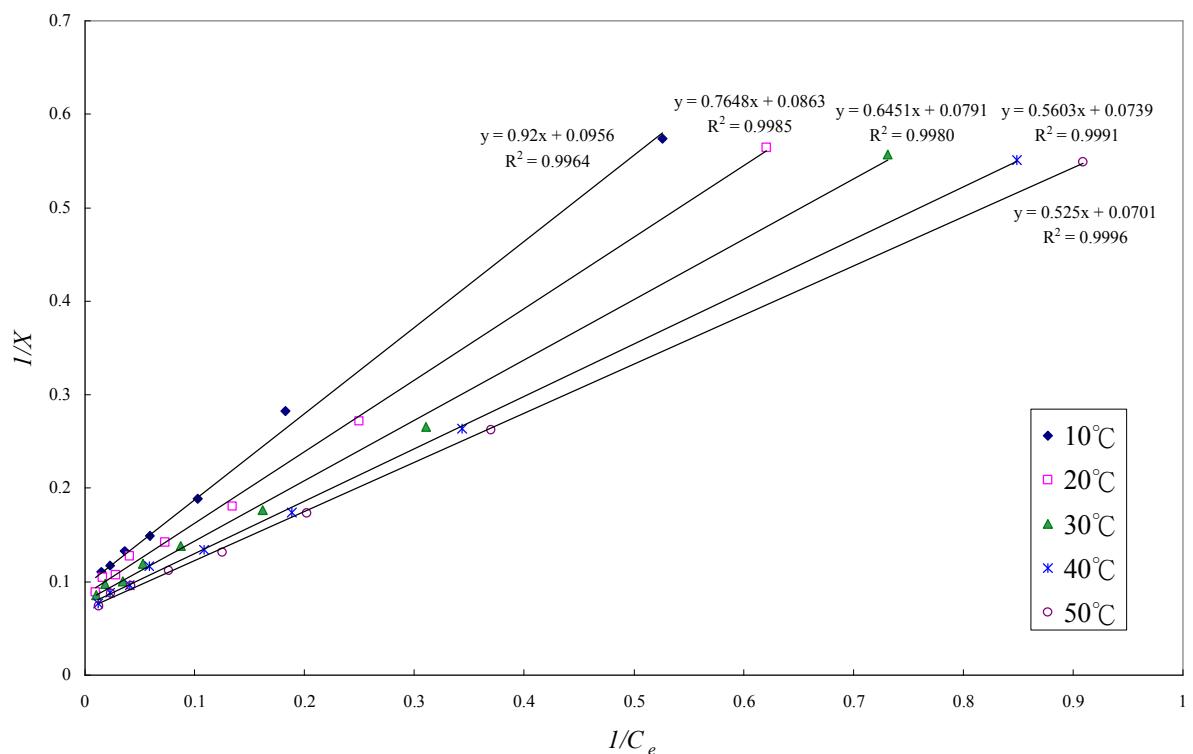
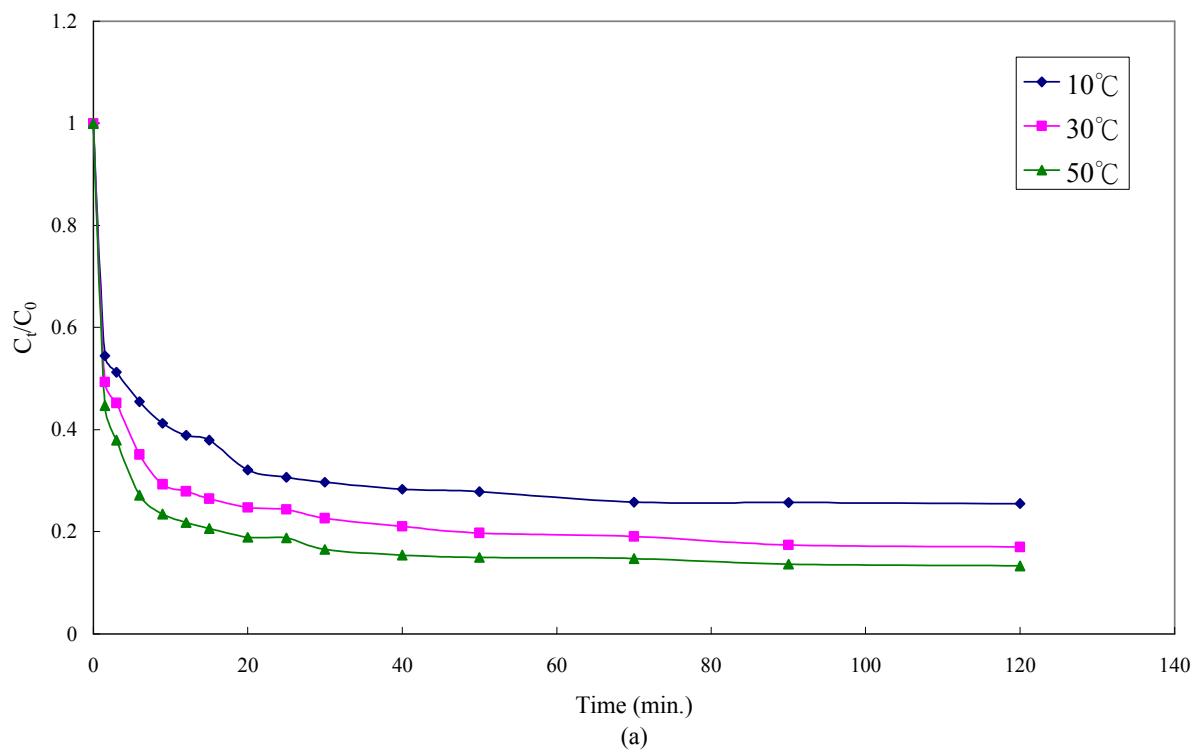


圖 6 酒廠污泥吸附銅之 Langmuir 等溫吸附圖



(a)

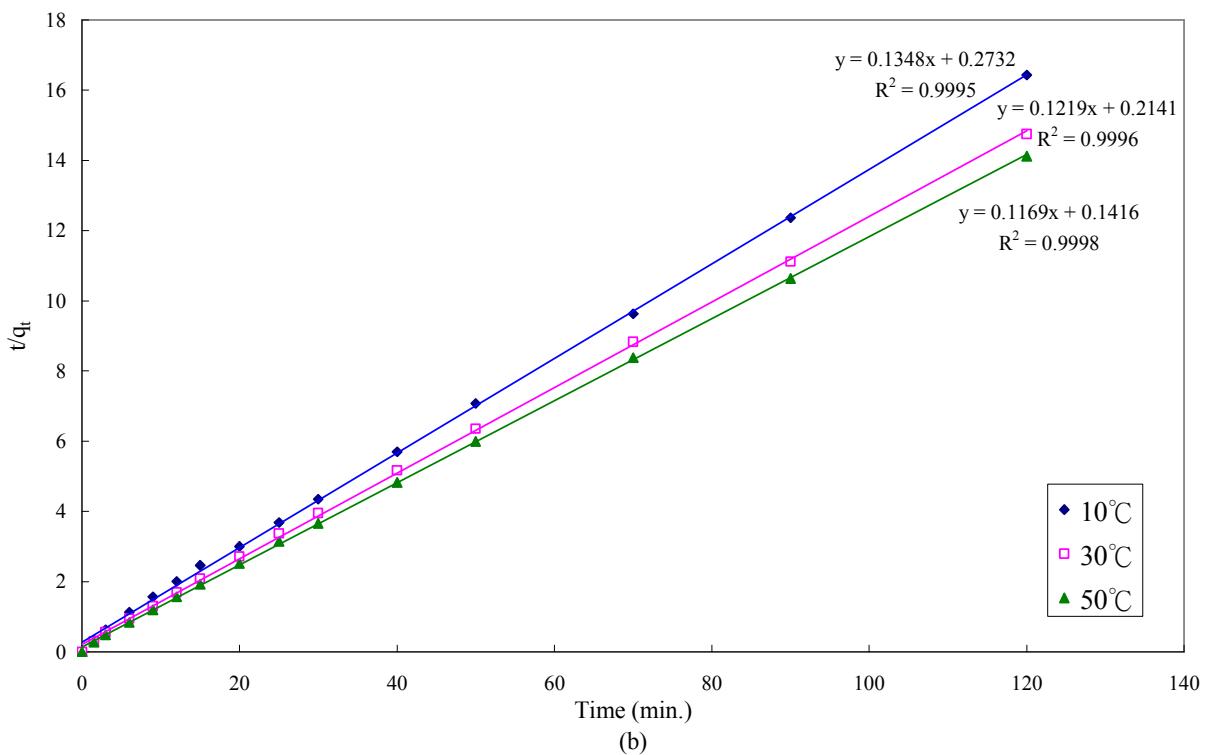
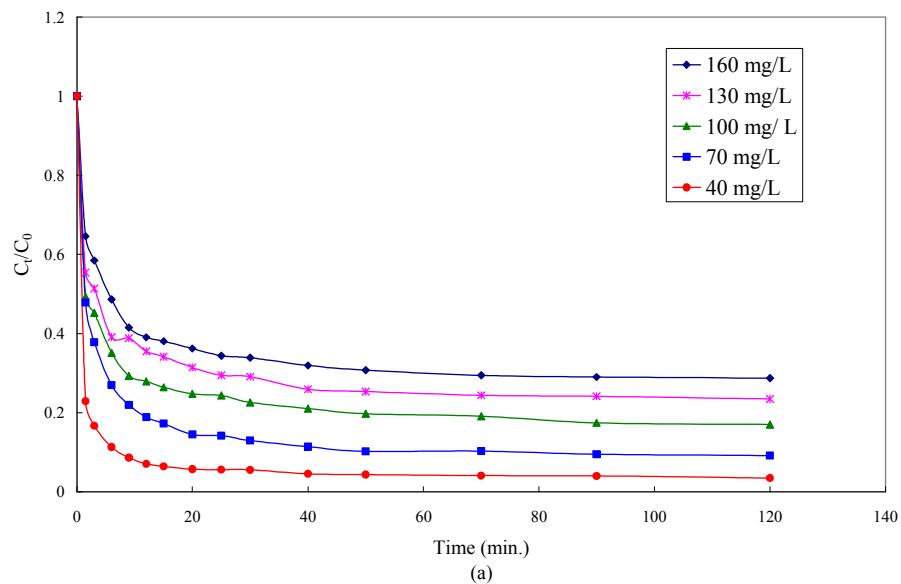
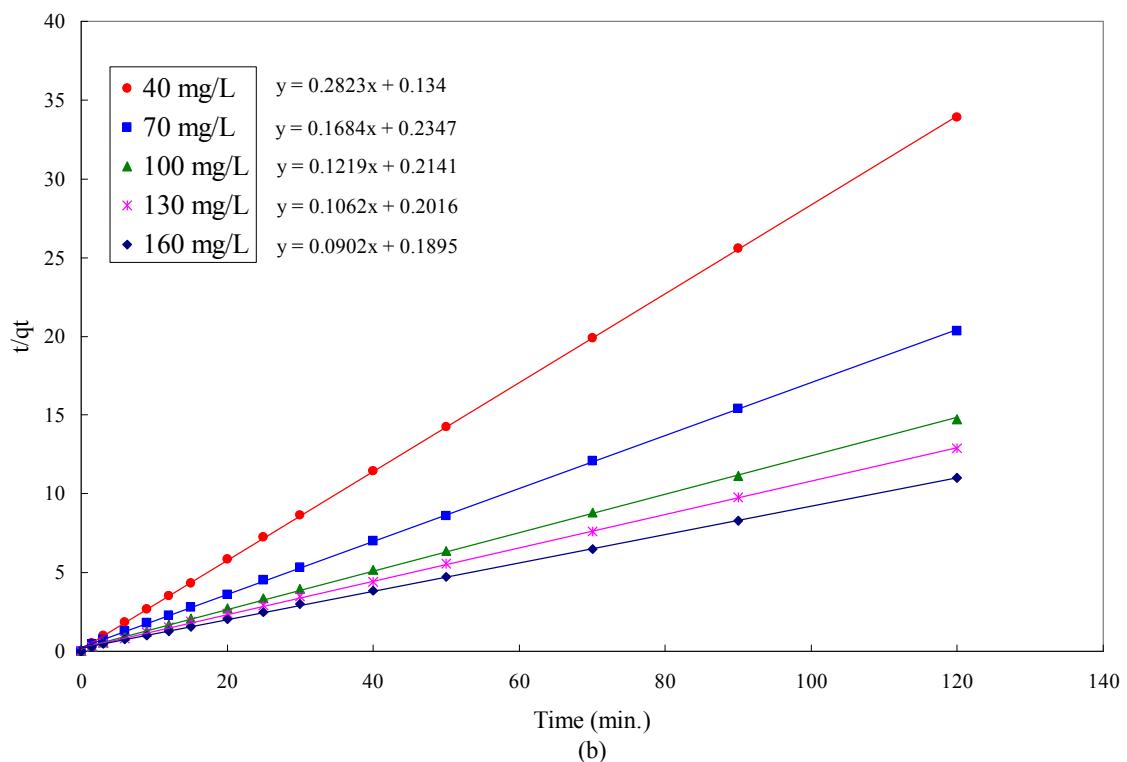


圖 7 不同溫度下污泥吸附銅之 (a) 時間動態圖 (b) 假二階動力吸附模式 ( $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , 污泥施用量 =  $10 \text{ g L}^{-1}$ , 粒徑  $100 \sim 140 \text{ mesh}$ ,  $\text{pH} = 5.0$  )

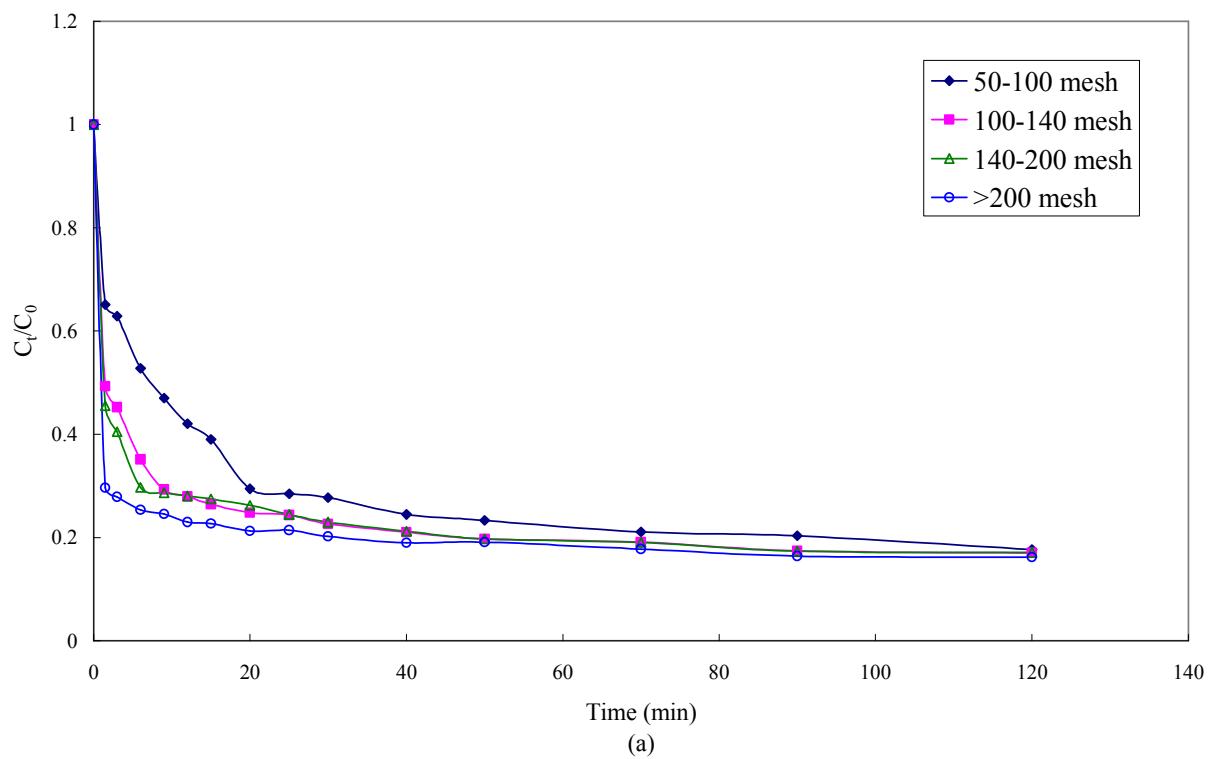


(a)

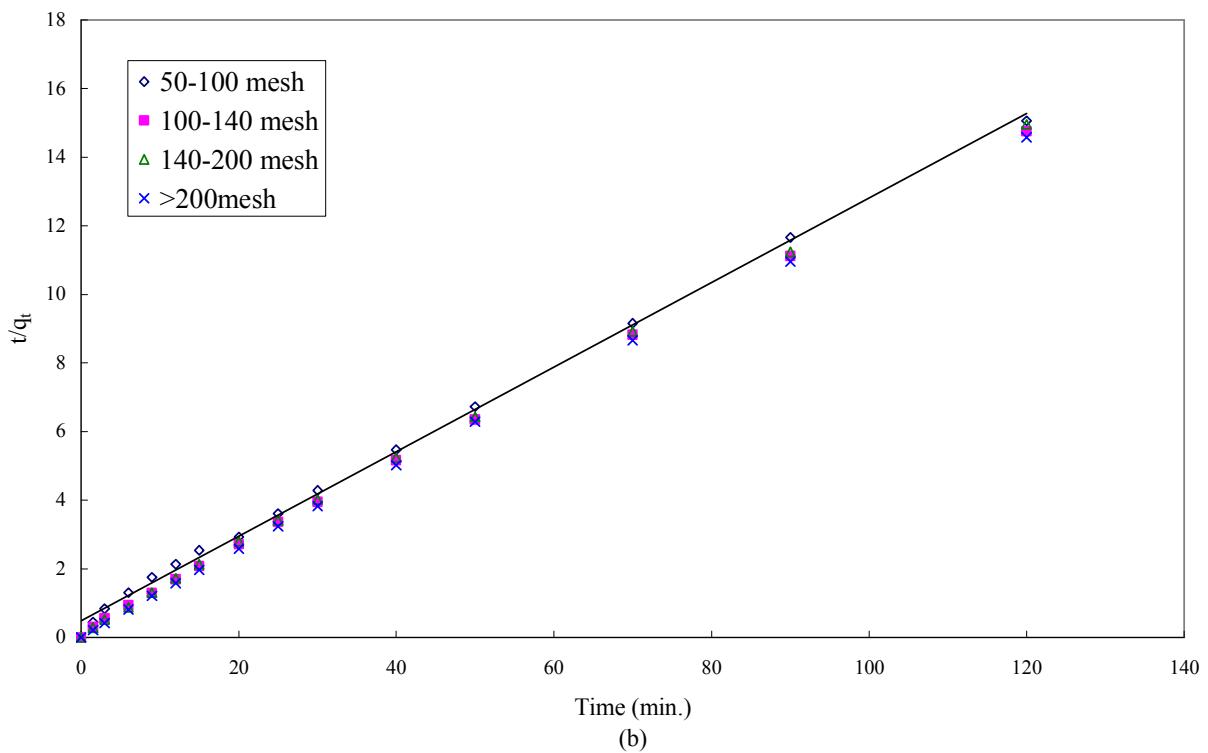


(b)

圖 8 不同濃度下污泥吸附銅之 (a) 時間動態圖 (b) 假二階動力吸附模式 (污泥施用量 = 10 g L<sup>-1</sup>, 粒徑 100~140 mesh, 30°C, pH = 5.0 )

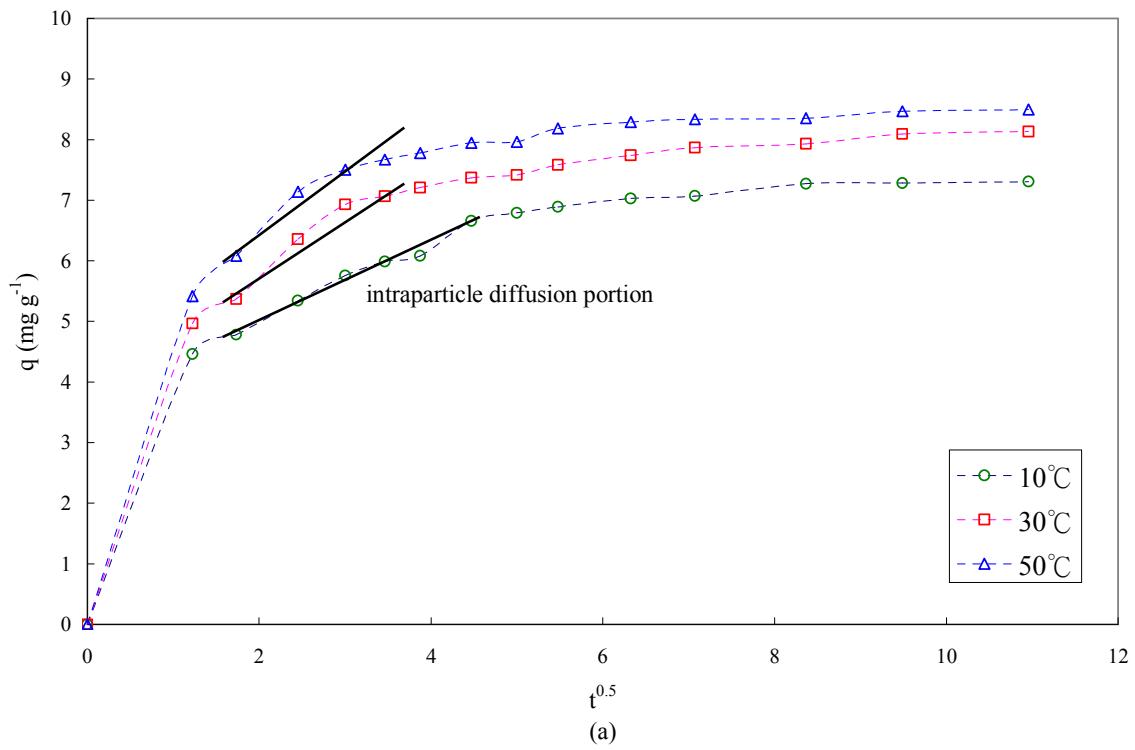


(a)



(b)

圖 9 不同粒徑酒廠污泥吸附銅之 (a) 時間動態圖與 (b) 假二階動力吸附模式  
 $(C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , 污泥施用量 =  $10 \text{ g L}^{-1}$ , pH = 5.0, T =  $30^\circ\text{C}$  )



(a)

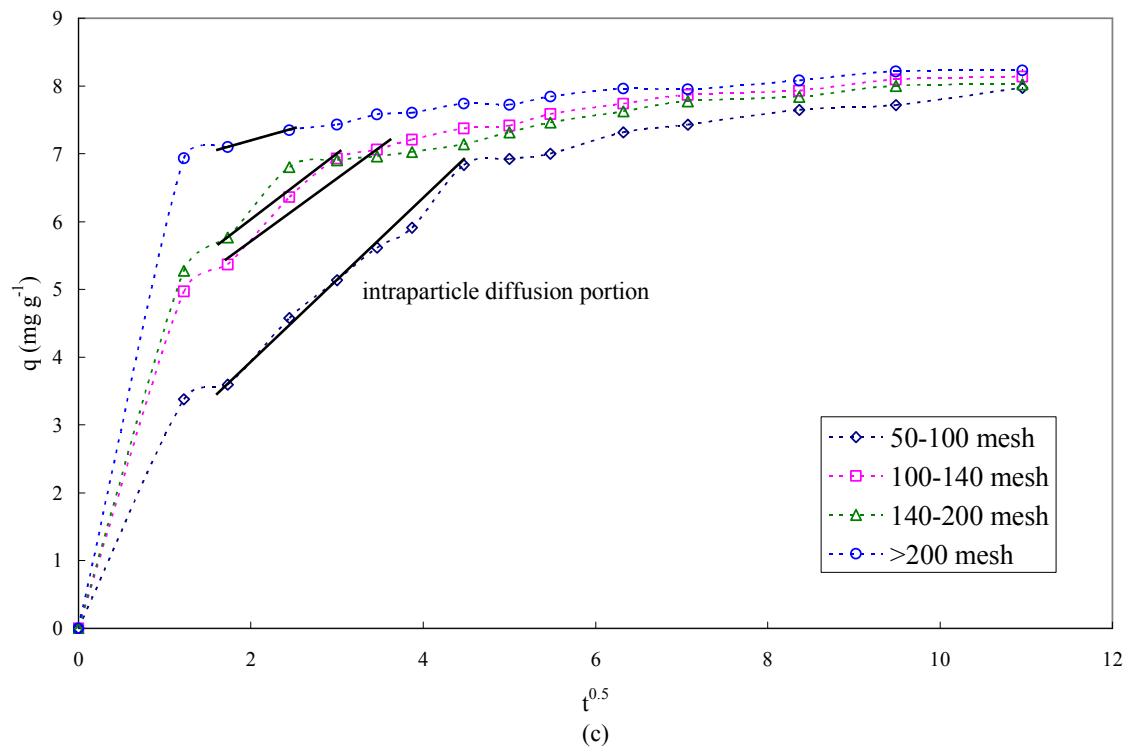
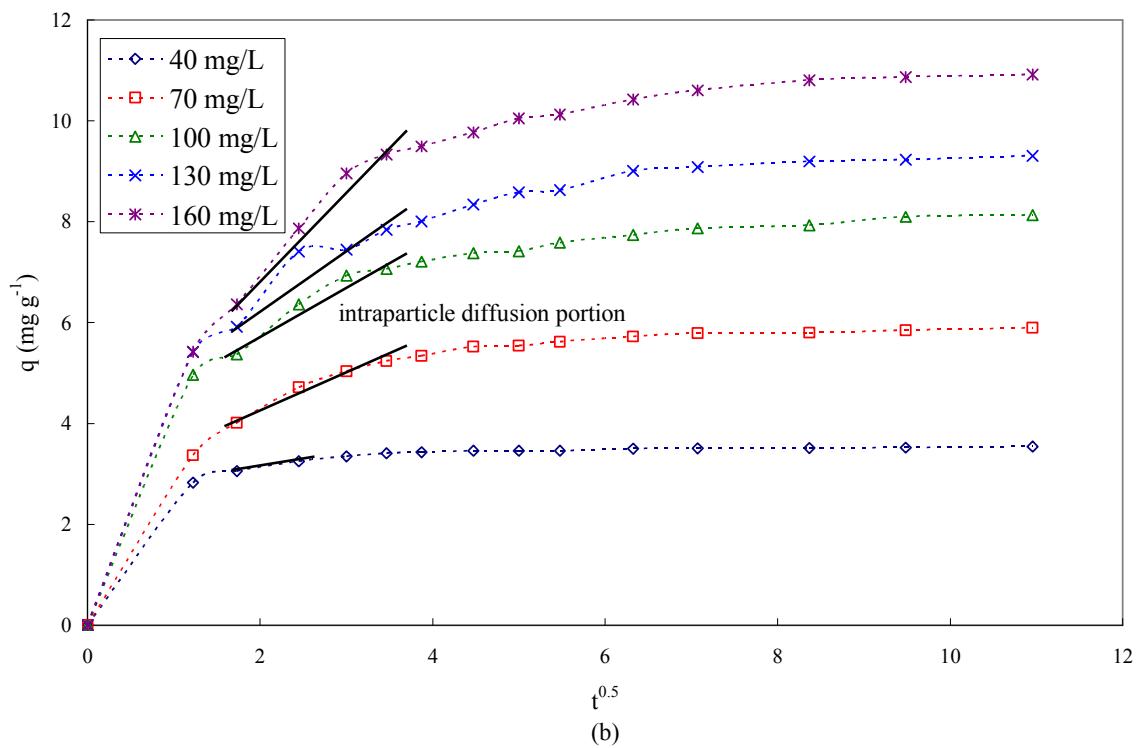


圖 10 (a)不同溫度 (b)不同濃度 (c)不同粒徑 下,根據 Weber and Morris (1962) 之內部擴散模式求得酒廠污泥吸附銅之行為